



Identification par RMN des saturations et de la dynamique des hydrocarbures dans des roches pétrolières

Lyès Benamsili

► To cite this version:

Lyès Benamsili. Identification par RMN des saturations et de la dynamique des hydrocarbures dans des roches pétrolières. Matière Molle [cond-mat.soft]. Ecole Polytechnique X, 2013. Français. NNT : . pastel-00962339

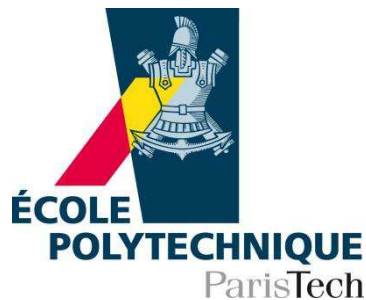
HAL Id: pastel-00962339

<https://pastel.archives-ouvertes.fr/pastel-00962339>

Submitted on 21 Mar 2014

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Thèse présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE

Spécialité : Physique

Soutenue par :

Lyès BENAMSILI

Le 14 octobre 2013

**Identification par RMN des saturations et de la dynamique
des hydrocarbures dans des roches pétrolières**

Directeur de thèse :

Jean-Pierre KORB

devant le jury composé de :

MM.	Didier Espinat	Rapporteur
	Patrice Ligneul	Rapporteur
Mme	Isabelle Betremieux	Examinatrice
MM.	François Ozanam	Examineur
	Honggang Zhou	Examineur
	Gérald Hamon	Encadrant industriel
	Jean-Pierre Korb	Directeur de thèse

A Lamia, Tahawact-iw,

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ
وَالصَّلَاةُ وَالسَّلَامُ عَلَى أَشْرَفِ الْمُرْسَلِينَ

Cette partie est la plus personnelle, paraît-il. Néanmoins, elle obéit à un protocole implicite, à une règle non-dite, à un code tacite. Je ne veux pas m'amuser à citer les personnes tel un inventaire de produits alimentaires aux rayons d'une épicerie de l'Arabe du coin. Comme dans une librairie, certains livres se vendent mieux que d'autres.

Je veux que celle-ci soit, un tantinet, un reflet de ma courte vie. J'ai eu la chance de vivre dans deux pays différents mais liés par une histoire longue de plus d'un siècle et demi. Ceci m'a permis de rencontrer et de partager avec des personnes de divers horizons et de différentes convictions. Certains m'ont marqué plus que d'autres.

À mes remerciements ! Mes remerciements seront sur une spirale dans la matrice spatio-temporelle. Dans un ordre qui n'en est pas un, je tiens à commencer par remercier toutes les personnes qui m'ont aidé au sein du laboratoire PMC de l'École Polytechnique.

Je commence par remercier François Ozanam, directeur de celui-ci. Anne-Marie Dujardin, qui est l'une des personnes les plus efficaces que j'aie connues, a été d'une aide inégalée dans beaucoup de points. Julien Monguillon et sa femme m'ont aidé chacun d'eux à sa façon. Je remercie Blandine André pour les moments de détente partagés. La confusion est volontaire. Il y a quelqu'un d'incompris dans ce laboratoire que je tiens particulièrement à remercier. Dominique Petit. Ses réponses ont toujours été pertinentes. Autant que celles de Pierre Levitz que je remercie également. Alain Louis-Joseph est un grand-frère sachant qu'il n'aime pas m'entendre le dire. Merci Alain. Je remercie bien évidemment toutes les autres personnes avec qui, pourtant, je n'ai pas partagé beaucoup de temps. Je remercie Nikoletta Jegenyés pour ses conseils et son aide, Nicolas pour son aide particulière, Lucie et Lili pour leur précieux coup de main, Jong, Daniel, Slava, Fabian, Duc, Timothy, Charlotte, Aurélie, toutes celles et tous ceux que j'ai oublié parmi les doctorants et les post-doctorants avec qui j'ai savouré ma « thésardise ». Je n'oublie pas Abdlehak, Larbi et Houria. Mes remerciements s'adressent aussi à MM. Sapoval, Rosso, Paget et tous ceux qui m'ont admis à leur table lors des déjeuners et des cafés animés par des discussions aussi intéressantes les unes que les autres. Je prie M. Solomon de m'excuser car je ne lui ai toujours pas expliqué ce qu'est la RMN ni les fameuses équations de Solomon.

J'interromps ma prose un petit moment. Que serait ce travail sans Jean-Pierre Korb ? Je ne saurais y répondre. Je ne le voyais pas aussi souvent que la majorité des doctorants voient leurs directeurs de thèses. Néanmoins, cela ne l'a pas empêché d'être présent quand il le fallait. Il m'a appris plus que la physique de la RMN et plus que le métier de chercheur. Je ne le répéterai peut-être jamais assez mais je le considère comme le meilleur directeur de thèse que l'on puisse avoir.

Avant de m'envoler à Pau où ont eu lieu mes travaux de thèse, je tiens à rendre mes hommages à tout le personnel de l'école doctorale de l'École Polytechnique, notamment Mmes Ferret et Lemaréchal.

À une heure et demie de vol ou six heures de train sans compter les aléas, il y a cette ville qui abrite le site du CSTJF. Dans ce centre, j'ai découvert la pétrophysique et beaucoup d'autres choses. Je remercie toutes les personnes qui me les ont fait découvrir. L'ordre n'étant pas indicatif, certains m'ont permis d'apprécier les moments les moins faciles.

Gérald Hamon, expert international en pétrophysique, est avec JPK le point origine de cette

thèse. Richard Rivenq, avec qui j'ai eu des discussions intéressantes sur la vie d'un ingénieur, m'a permis entre autres de finir cette thèse en beauté. Bruno Lalanne, le premier, a souligné ce que nous avons fini par appeler « effet anormal ». Igor Bondino, arrivé en fin de parcours et que je n'ai malheureusement pas bien écouté, m'a bien conseillé. En dehors des « manips » et des discussions techniques, j'ai partagé des moments mémorables avec Jean-Pierre Husson, Karine Marie, Françoise Bouganne, Sophie Lassalle et Jean-Luc Silières. Je pense également à tous ces stagiaires à qui je fais un clin d'œil subliminal. Nora, Kamen, Bouchra et tous les autres. Je n'oublie pas ma sorcière bien aimée, nommé-je Maguy Blangy, ni Frédéric Spécia. Encore moins Imad, Luis et Elvira.

Je remercie Michel Hourcard de m'avoir accordé l'entretien auquel je n'ai pas pu assister. J'espère que nous nous reverrons au 8 rue Jean Goujon.

J'adresse mes remerciements aux gens du L1 qui m'ont aidé à synthétiser le filtrat de boue de forage et ceux du L2 qui m'ont fourni les chromatographies GC et GPC.

Je tiens à remercier Soufiane Jarmouni et toute sa famille. Je remercie également Abbès Zerkoune que j'ai rejoint dans la communauté des « zoktor ». Je crois qu'auprès de vous deux, je ne pourrai rembourser ma dette même si j'essaie de vous payer en dong vietnamien.

Pau a été la ville où j'ai connu Andor le Bulgare, qui est Hongrois au passage, et sa petite famille, Christian « l'explicateur », l'association « cycles & recycle », Isabelle et Pierre et enfin Charles. Mais également Rachid Système, Yassine Chabal, Yacine, Fahd, Nabil et notre frère Toufik. C'est à Pau que j'ai échangé mon cartilage contre deux broches en titane.

Comment pourrais-je oublier Chantal Sallibartant qui me prêtait jusqu'à plusieurs livres, BDs ou DVDs supplémentaires ? Merci à toi également Vanessa Perotto. La sojade me manque un peu.

De retour en région parisienne, mes remerciements s'adressent à mes amis qui m'ont autrement aidé. Je pense particulièrement à Inza, Benoît, Adrien, les gens de l'association ABCM, mes amis d'enfance Takfarinas et Belkacem et Lyès de Sidi-Aïch.

Je tiens à remercier, à la dernière minute de la rédaction de ce texte, Mme Claire-Lise Champion et MM Jérôme Guedj et Noël Mamère pour leur aide. Je n'oublie pas non plus la famille Ganot de Carrières-sur-Seine que je ne remercierai jamais assez.

Il m'est temps, à présent, de remonter à mes racines et de descendre en Afrique, sur le versant sud de la Méditerranée. Il existe des situations dans la vie, où les mots les plus éloquents et les phrases les plus belles ne suffisent à décrire l'ampleur de ma gratitude afin de remercier certaines personnes. Celles-ci, je leur suis redevable de tout non pas éternellement mais au moins durant toute ma vie. C'est infiniment que je tiens à remercier mes parents sans qui je n'aurais tout simplement pas existé. Je remercie mon frère et mes sœurs pour leur soutien indéfectible et j'espère leur rendre la pareille, si Dieu me le permet. Je prie pour les âmes de mes grands-parents qui n'ont pas eu la chance de voir un de leur descendants gravir jusqu'à cette cime. J'exprime ma profonde pensée et mes prières à *Xalti Zahra* et à *Xali Rachid*.

Le présent cesse d'exister et intègre le passé avant même que cette phrase ne soit finie. L'avenir est le plus incertain et en même temps le seul qu'on pourrait faire fléchir. Mon avenir avec un grand « a », mon Avenir, je veux le vivre avec une seule personne : celle que je surnomme ***Tahawact-iw***. Elle est la personne qui me connaît le mieux et qui me supporte le plus. Je te remercie amoureusement. Derrière chaque grand homme, il y a une femme. Je ne m'érige pas au rang de quelconques grands hommes ayant marqué leur histoire et celle d'autres. J'ai au moins marqué la mienne. Derrière moi, tu trouves ***Tahawact-iw***.

Ch. I. Introduction.....	1
Ch. II. Bibliographie sur l'état de l'art de la RMN dans l'exploration pétrolière.....	6
A. Le gisement de pétrole.....	7
1. Formation du pétrole.....	7
a) <i>Accumulation de matière organique</i>	7
b) <i>Maturation en hydrocarbure</i>	7
c) <i>Piégeage de ces hydrocarbure</i>	7
B. Caractéristiques des roches réservoirs.....	8
1. Le terrain et la caractérisation des roches.....	9
a) <i>Le forage</i>	9
b) <i>Diagraphie</i>	9
c) <i>La RMN dans l'industrie pétrolière, sur le terrain</i>	10
2. L'analyse de la carotte au laboratoire.....	13
3. Conclusion.....	15
C. Références.....	16
Ch. III. Matériels, méthodes et techniques de caractérisation de la roche et des fluides pétroliers.....	22
A. Choix des roches et mesures.....	23
1. Mesures RMN à champ magnétique variable sur les grès « Bentheimer et Dausse ».....	25
2. Caractérisation et mesures pétrophysiques sur le grès Bentheimer.....	28
a) <i>La porosité</i>	30
b) <i>La perméabilité au gaz</i>	30
c) <i>Les dimensions géométriques</i>	30
d) <i>Résultats de μCT aux rayons X</i>	31
e) <i>Description de la table III.A.4, contenant les valeurs pétrophysiques des échantillons</i>	31
B. Le choix des fluides.....	34
1. La saumure.....	34
2. L'huile de réservoir brute (l'huile).....	35
3. Le filtrat de boue de forage (filtrat).....	36
C. Protocole expérimental.....	37
1. RMN bas champ.....	37
a) <i>Description du banc expérimental</i>	37
b) <i>Séquences de base</i>	39
c) <i>La sonde RMN</i>	42
d) <i>Réglages préalables</i>	42
e) <i>L'acquisition et la mesure</i>	46
2. Mesure en température et pression.....	50
D. Interprétation des données.....	52
Conclusion.....	54
Références.....	55
Ch. IV. Structure et dynamique des fluides pétroliers en volume et en confinement par RMN multi-échelles.....	58
A. Mesures RMN à une dimension.....	59
1. La FID et son utilisation pour retrouver le volume poreux accessible.....	59
2. L'utilisation de la PFG pour calibrer les gradients de champ magnétique.....	61
3. La relaxation transversale dans les fluides pétroliers.....	62
a) <i>La relaxation transversale dans la saumure</i>	62
b) <i>La relaxation transversale dans le filtrat de boue de forage</i>	64
c) <i>La relaxation transversale dans l'huile brute</i>	65
d) <i>Comparaison des résultats</i>	67
e) <i>La reproductibilité des résultats</i>	68
f) <i>La relaxation transversale dans la saumure et l'huile en confinement</i>	70
B. Mesures RMN à deux dimensions.....	74
1. Validation de la séquence de mesure D-T ₂ à deux dimensions.....	77
a) <i>Notre séquence de base</i>	78
b) <i>Un premier exemple d'application, le cas de la saumure en volume à pression et température ambiantes</i>	79
c) <i>Un deuxième exemple d'application, le cas de la saumure en confinement à pression et température ambiantes</i>	81
d) <i>Remarque importante</i>	81

e) Choix d'une nouvelle séquence D-T ₂ permettant d'éviter les effets des courants de Foucault.....	82
f) Validation de la nouvelle séquence D-T ₂	83
2. Utilisation de la séquence de mesure à deux dimensions sur les fluides pétroliers.....	86
a) Le spectre de corrélation de l'huile brute.....	86
b) Le spectre de corrélation de l'huile brute, dans des conditions de pressions et températures variables....	87
c) Le spectre de corrélation lors de l'imbibition-drainage.....	89
Conclusion.....	98
Références.....	99
Ch. V. Discussion générale sur les comportements anormaux des spectres RMN de corrélation D-T2 des huiles brutes avec asphaltène en situation de volume et de confinement dans des grès poreux.....	101
Introduction.....	102
Les molécules d'asphaltène.....	103
Comparaison des distributions de longueurs de chaînes et de temps de relaxation longitudinale.....	104
Localisation des ions paramagnétiques VO ₂ ⁺ à l'intérieur des agrégats d'asphaltène par résonance paramagnétique électronique.....	105
Confirmation de la localisation des VO ₂ ⁺ à l'intérieur des agrégats d'asphaltène par chromatographie liquide couplée à la spectroscopie de masse.....	107
Dynamique des petits hydrocarbures à proximité des nanoagrégats d'asphaltène.....	108
Comparaison des spectres RMN de corrélation D-T2 des huiles brutes avec asphaltène en volume et en confinement dans des grès poreux.....	109
Tentative d'interprétation de la relation non linéaire $D \propto \sqrt{T_2}$ observée sur de l'huile brute avec asphaltène.....	114
Ch. VI. Conclusion générale et perspectives.....	119
Annexes.....	123
Annexe A : La perméabilité.....	124
Annexe B : La porosité et la masse volumique.....	127
Annexe C : Les Séquences de gradients de champ pulsés et leur application aux milieux poreux.....	132
Annexe D : L'interpolation barycentrique de Lagrange.....	141
Articles scientifiques parus	143
Probing individual saturations of crude-oil/brine/mud-filtrate mixtures confined in rocks	
Multidimensional NMR Characterization of Dynamics and Saturations of Brine/Crude Oil/Mud Filtrate Mixtures Confined in Rocks: The Role of Asphaltene	

Chapitre I

Introduction

A long time ago in a galaxy far, far away.
Star Wars.

Depuis quarante années le pétrole représente plus de 45% de l'énergie mondiale consommée. De plus, cette consommation d'énergie est passée, dans cette même période, de 4672 Mtep (millions de tonnes équivalent-pétrole, 1 tep = 11630 kWh) en 1973 à 8677 Mtep (Agence Internationale d'Énergie). Le pétrole reste donc une source d'énergie irremplaçable, plus particulièrement pour les pays producteurs, mais il est également une matière première indispensable pour de multiples d'industries, les transports et les industries de transformation. On voit donc que la demande de pétrole ne cesse d'augmenter et la production doit suivre malgré l'augmentation des coûts de production. De nouveaux gisements sont sans cesse découverts. La plupart concernent des gisements offshore en eaux profondes et des gisements non conventionnels d'huiles plus ou moins lourdes. Pour toutes ces raisons, les entreprises pétrolières et les entreprises de services essaient sans cesse d'améliorer les techniques d'exploration et de production.

La pétrophysique, du grec πέτρα, *petra*, « roche » et φύσις, *physis*, « nature », est la science qui étudie les propriétés physiques et chimiques des roches pétrolières et leurs interactions avec les fluides (TIAB, 2011). Autrement dit, c'est l'utilisation des techniques physiques et chimiques pour l'estimation des réserves et la sélection des processus de récupération. Il y a de nombreuses mesures physiques effectuées dans les puits et dans les laboratoires d'analyses des carottes prélevées dans ces puits. Parmi ces mesures physiques, il y a la résonance magnétique nucléaire (*RMN*) qui a connu ces derniers temps un essor important.

À l'heure actuelle, les mesures *RMN* à une dimension *in situ* dans les puits (diagraphie) donnent des informations indirectes sur les saturations en hydrocarbures. Mais, la qualification de ces valeurs de saturation reste incomplète. Il est d'ailleurs difficile de distinguer l'eau, l'huile brute et le filtrat de boue de forage. Par ailleurs, les diagraphies conventionnelles combinant les mesures de porosité et de résistivité permettent d'estimer par calcul les saturations en fluides, mais cela nécessite la connaissance des salinités d'eau de formation ainsi que des valeurs d'exposants de résistivité, à savoir les exposants de cimentation et de saturation. L'incertitude sur ces calculs de saturations en fluides devient alors critique dans les deux cas suivants. Lorsque l'eau de formation est inconnue et très faible ou lorsque le réservoir imprégné d'hydrocarbures a subi un balayage ultérieur, entraînant une hystérésis sur la valeur de l'exposant de saturation.

D'autres questions ouvertes persistent sur la physico-chimie des huiles brutes elles-mêmes. Par exemple, est-il possible de caractériser *in situ* la mouillabilité qui reste un paramètre clé dans la récupération du pétrole ? Comment savoir la nature du fluide en premier voisin de la surface des pores micrométriques de la roche ? Comment mesurer *in situ* la perméabilité en puits qui reste difficilement accessible ? La composition chimique des huiles brutes est aussi un sujet en lui-même, car le pétrole est un milieu complexe composé de plusieurs dizaines de milliers de molécules. Plusieurs techniques de laboratoires, comme les chromatographies en gaz ou par perméation de gel permettent de mesurer l'étendue très large des distributions de longueur de chaînes d'hydrocarbures. Mais comment traiter mathématiquement ces distributions ? La conjugaison de ces techniques de chromatographie avec la spectrométrie de masse en haute résolution permet aussi de donner des renseignements précis sur la teneur en métaux comme le nickel, le vanadium mais aussi le soufre et l'oxygène. La plupart des huiles brutes contiennent également des proportions non négligeables d'asphaltènes qui sont des molécules plus ou moins polaires qui s'auto-agrègent par

interaction $\pi-\pi$. Ces molécules d'asphaltènes sont principalement composées de cycles aromatiques (à cinq ou à six) avec la présence d'hétéroatomes comme le soufre, l'azote et l'oxygène. Ces parties aromatiques planes se prolongent par des chaînes aliphatiques de longueur variables qui favorisent la création de nanoagrégats voire de macroagrégats. Mais les raisons de ces agrégations sont encore mal connues. Des études précédentes de diffusion aux petits angles de rayons X et de neutrons (EYSSAUTIER et al., 2012) ont cependant permis d'estimer les tailles et les facteurs de structures de ces nanoagrégats. Cependant, différents modèles contradictoires de structure et d'organisation spatiale de ces molécules organiques persistent et la polydispersité reste importante. La recherche académique et industrielle sur ces molécules d'asphaltènes et sur les résines reste très active, car ces composés mal définis auront tendance à boucher les goulots d'étranglement entre les pores et donc gêneront la récupération du pétrole. Enfin très peu d'études se sont intéressées aux effets de ces molécules d'asphaltènes sur la dynamique des hydrocarbures et sur leur interaction potentielle avec les solvants (maltène).

Une autre problématique concerne l'aspect invasif des mesures et la possibilité de descendre ces mesures directement dans les puits. Cela limite fortement le nombre de techniques utilisées. Les outils de diaggraphie par résonance magnétique nucléaire (*RMN*), dont la réponse est indépendante de certains paramètres pétrophysiques comme la salinité d'eau et de l'exposant de saturation, permettent de contourner ces limitations. Ces outils sont utilisés dans ce but depuis plusieurs années dans l'industrie pétrolière. Des progrès récents réalisés par des sociétés de service montrent l'intérêt d'une approche par *RMN* multidimensionnelles (à deux et trois dimensions) qui permettent de corréler des observables *RMN* comme les coefficients de diffusion et les temps de relaxation. Les mesures réalisées en puits sont néanmoins très perturbées par les boues de forage utilisées. De plus, les informations recueillies ont une portée limitée dans la formation rocheuse. Les outils les plus performants donnent des mesures jusqu'à 10 cm (4 in) dans cette formation. Enfin, ces diaggraphies *RMN* sont très bruitées, car il n'est pas possible d'accumuler sur un outil en perpétuel mouvement suffisamment de résultats pour obtenir un signal sur bruit acceptable. Les spectres de corrélation *RMN* étant obtenus par des méthodes de transformation de Laplace inverse sont fortement affectées par le bruit, il sera donc nécessaire d'utiliser des programmes d'inversion sophistiqués et des techniques de filtrage adaptées.

Nous avons essayé de répondre à la plupart de ces questions ouvertes au cours de cette thèse en engageant un travail sur l'identification des saturations en hydrocarbures des roches pétrolières par résonance et relaxation magnétique nucléaire. Ce travail s'est divisé essentiellement en quatre grands chapitres.

Nous présentons tout d'abord dans le deuxième chapitre un état de l'art non exhaustif sur le pétrole et son exploration. Les différentes techniques physiques utilisées, dans l'industrie pétrolière dans le puits, sont ensuite exposées mais nous nous sommes focalisés plus particulièrement sur la résonance magnétique nucléaire. Cette partie se termine par l'adaptation nécessaire de cette méthode en liant les mesures *RMN* en puits et au laboratoire.

Un troisième chapitre a pour but d'exposer le système physique et la méthodologie que nous avons choisis. Une présentation des techniques expérimentales, utilisées en amont, nous a permis

d'apprécier la difficulté mais aussi l'intérêt des choix sur le type de roches et les fluides choisis. Seules les techniques *RMN* utilisées ont été décrites. Nous avons décrit ces techniques de caractérisation et de préparation des échantillons, d'adaptation de l'appareil et de l'acquisition des mesures et, enfin, du traitement des données acquises. La maîtrise de ces techniques et la compréhension de la physique sont indispensables pour une mesure réussie.

Le quatrième chapitre est consacré à la présentation détaillée des résultats de *RMN* à une et deux dimensions. Nous montrons que le signal *RMN* permet d'obtenir le volume poreux occupé par un fluide d'une carotte extraite d'un puits sans altérer son état physique. L'intérêt porté sur la mesure *RMN* à deux dimensions est plus particulièrement exposé. Nous avons insisté sur les mesures par *RMN* multi-échelles donnant des informations sur la structure et la dynamique des fluides pétroliers en volume et en confinement. Toutes ces mesures ont pu être réalisées dans des expériences d'imbibition-drainage à température et pression variables en présence de trois fluides pétroliers (saumure/huile brute avec asphaltène/boue de forage). Les spectres de corrélation de ces différents fluides sont suffisamment différents pour pouvoir quantifier continuellement les saturations et les coefficients de diffusion de ces trois fluides pétroliers à toute étape de l'imbibition et du drainage. Ceci, constitue une première dans le domaine pétrolier qui nous a permis de répondre au cahier des charges imposé par l'entreprise industrielle *Total*.

Enfin, le cinquième chapitre a regroupé une discussion générale sur l'ensemble des résultats obtenus. Nous avons mis en évidence l'affinité dynamique des petits hydrocarbures au voisinage des nanoagrégats d'asphaltène par différentes techniques complémentaires comme le relaxomètre *RMN* à champ magnétique variable. Nous avons également montré comment on pouvait obtenir des informations chimiques différentes pour les hydrocarbures à courtes et longues chaînes en utilisant les spectres de corrélation (D - T_2) entre les distributions des coefficients de diffusion D et les temps de relaxation transverse T_2 . Nous avons observé des relations anormales $D \propto \sqrt{T_2}$ pour les T_2 courts et $D \propto C^{te}$ pour les T_2 longs dans le cas des huiles brutes avec asphaltène. Un scaling non-linéaire $T_2 \rightarrow \sqrt{T_2}$ a montré que c'est au niveau de la dynamique moléculaire (de rotation et de translation) des hydrocarbures de longues chaînes moléculaires que résident les principaux effets de l'asphaltène. Le comportement nouveau $D \approx C^{te}$ a pu être expliqué en termes d'une affinité dynamique transitoire entre les petits hydrocarbures et les nanoagrégats d'asphaltène. Ce qui est compatible avec les dépendances bilogarithmiques des variations de la vitesse de relaxation longitudinale moyenne avec la fréquence de Larmor que nous avons observées dans le cas des huiles brutes avec asphaltène.

En conclusion, nous rappelons le bilan du travail accompli. Nous proposons également quelques perspectives dans le but d'améliorer les techniques en utilisant des huiles à teneurs croissantes d'asphaltènes et d'autres types de roches. Des améliorations dans la technique d'inversion Laplace sont aussi proposées.

Références :

EYSSAUTIER, J., Frot, D. and Barré, L. (2012) Structure and Dynamic Properties of Colloidal Asphaltene Aggregates, Langmuir.

TIAB, D., DONALDSON, E.C. (2011), Petrophysics Theory and Practice of Measuring Reservoir Rock and Fluid Transport Properties. (3rd ed.). Oxford : Gulf Professional Pub.

Key World Energy Statistics:

<http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/kwes.pdf>

Chapitre II

Bibliographie sur l'état de l'art de la RMN dans l'exploration pétrolière

Under the circumstances, I should perhaps say explicitly that the references in this afterword are genuine. The rest of the novel, including its introduction, text, footnotes, and bibliography, should properly be viewed as fiction.

M. Crichton, Eaters of the Dead

Nous présentons dans ce chapitre un état de l'art non exhaustif sur le pétrole et son exploration. Les différentes techniques physiques utilisées, dans l'industrie pétrolière dans le puits, sont ensuite exposées mais nous nous sommes focalisés plus particulièrement sur la résonance magnétique nucléaire. Cette partie se termine par l'adaptation nécessaire de cette méthode en liant les mesures *RMN* en puits et au laboratoire.

L'usage du pétrole remonte à l'Antiquité, mais l'approvisionnement était limité aux affleurements naturels de pétrole, et au pétrole trouvé en creusant des puits pour trouver de l'eau potable ou de la saumure. Les civilisations mésopotamiennes s'en servaient comme produit pharmaceutique, cosmétique, comme combustible pour les lampes à huile et dès 6000 av. J.-C. pour le calfatage des bateaux. Les Égyptiens employaient de l'asphalte pour la momification. Diodore et Strabon écrivent que du bitume était utilisé dans la construction des jardins suspendus de Babylone (TRACY, 1989); le cylindre de Cyrus en atteste également. Hérodote signale une source de bitume à Ardericca (GIGUET, 1864), près de Suse (PLA, 2008) ; on en trouvait à Zacynthe (îles Ioniennes, Grèce), et à proximité de l'Issus, l'un des affluents de l'Euphrate.

Dans de nombreuses langues d'Asie et du Moyen-Orient, on retrouve la racine *naft* ou *neft* (naphte), qui, donnée comme nom à un village, indique fréquemment la présence d'hydrocarbures à proximité.

En Asie, certaines sources indiquent que des puits étaient forés en Chine dès le IV^e siècle avec des tiges en bambou (TOTTEN, 2004) ; au VII^e siècle, le pétrole était connu comme l'« eau qui brûle » au Japon. Shen Kuo au XI^e siècle utilise le premier le terme 石油 (*Shíyóu*, littéralement « huile de roche ») dans son encyclopédie Mengxi Bitan pour désigner le pétrole, dont il pensait qu'il y avait un afflux continu venant des profondeurs de la terre, au contraire du charbon de bois dont l'abus entraînait la déforestation déjà à son époque.

Au IX^e siècle, Al-Razi décrit la distillation du pétrole au moyen d'un alambic, produisant du pétrole lampant ; ce dernier a été utilisé par les Byzantins, puis les Vénitiens, et on peut supposer que le « feu grégeois », qui incendiait les navires ennemis, en contenait.

Les Amérindiens utilisaient du pétrole pour calfater les embarcations et pour ses supposées vertus médicinales.

En 1440, un document atteste la propriété d'une « fontaine de poix noire » dans le village de Lucăcești, considéré comme le berceau de l'industrie pétrolière en Roumanie (IACU et MUNTELE, 2007).

A. Le gisement de pétrole :

Une opinion généralement répandue est de considérer les gisements d'hydrocarbures comme des lacs dans des grottes souterraines, qu'il suffit d'atteindre par un forage pour que le pétrole jaillisse sous l'effet de la pression exercée par le gaz présent dans la grotte (J. Verne, voyage au centre de la terre ; Morris & Goscinny, Lucky Luke, A l'ombre des derricks, Dupuis, 1962 ; A. Uderzo, L'odyssée d'Astérix, 1981). La réalité est nettement différente. Le pétrole est piégé dans des formations de roches poreuses souterraines appelées réservoirs.

Le gisement d'hydrocarbures est composé d'un ou plusieurs de ces réservoirs (COSSE, 1988).

1. Formation du pétrole : (BIJU-DUVAL, 1999)

Le pétrole est un produit de l'histoire géologique d'une région, et particulièrement de la succession de plusieurs conditions qui sont l'accumulation de matière organique et végétale

essentiellement, ainsi que de sa maturation en hydrocarbures et de son piégeage. Ensuite, comme un gisement de pétrole est entraîné dans la tectonique des plaques, l'histoire peut se poursuivre. Il peut être enfoui plus profondément et se pyrolyser à nouveau et perdre ses fractions, en donnant parfois un gisement de gaz naturel. Le gisement peut également « fuir », et le pétrole migrer à nouveau, vers la surface ou un autre piège. Il doit y avoir un concours de circonstances favorables pour que naisse un gisement de pétrole, ce qui explique d'une part que seule une infime partie de la matière organique formée au cours des ères géologiques ait été transformée en énergie fossile et, d'autre part, que ces précieuses ressources soient réparties de manière très disparate dans le monde.

a) Accumulation de matière organique

En règle générale, la biosphère recycle la quasi-totalité des sous-produits et débris. Cependant, une petite minorité de la matière « morte » sédimente, c'est-à-dire qu'elle s'accumule par gravité et reste enfouie au sein de la matière minérale, et dès lors est coupée de la biosphère. Ce phénomène concerne des environnements particuliers, tels que les endroits confinés, surtout en milieu tropical et lors de périodes de réchauffement climatique intenses, où le volume de débris organiques excède la capacité de « recyclage » de l'écosystème local. C'est durant ces périodes que ces sédiments riches en matières organiques s'accumulent.

b) Maturation en hydrocarbures

Au fur et à mesure que des couches de sédiments se déposent au-dessus de cette strate riche en matières organiques, la « roche-mère », croît en température et en pression. Dans ces conditions, la matière organique se transforme en kérogène, un « extrait sec » disséminé dans la roche sous forme de petits grumeaux. Si la température devient suffisante (le seuil est au moins à 50°C, généralement plus selon la nature de la roche et du kérogène, et si le milieu est réducteur, le kérogène sera pyrolysé extrêmement lentement. Le kérogène produit du pétrole et/ou du « gaz naturel » qui sont des matières plus riches en hydrogène, selon sa composition et les conditions d'enfouissement. Si la pression devient suffisante, ces fluides s'échappent, ce qu'on appelle la *migration primaire*. En général, la « roche-mère » a plusieurs dizaines, voire centaines de millions d'années quand cette migration se produit.

c) Piégeage de ces hydrocarbures

Quant aux hydrocarbures expulsés, plus légers que l'eau, ils s'échappent en règle générale jusqu'à la surface de la Terre où ils sont oxydés, ou biodégradés, mais une quantité minime est piégée : elle se retrouve dans une zone perméable (généralement du sable, des carbonates ou des dolomites) qu'on appelle la « roche-réservoir », et ne peut s'échapper à cause d'une couche imperméable (composée d'argile, de schiste et de gypse), la « roche piège » formant ainsi une structure-piège. Il existe plusieurs types de pièges.

B. Caractéristiques des roches réservoirs :

L'évaluation des réservoirs pétroliers nécessite la connaissance de plusieurs paramètres pour mieux les estimer et les exploiter le cas échéant. Les volumes en place (porosités, saturations) et les propriétés de transport des fluides (perméabilité, tortuosité) (MONICARD, 1975). Ces

caractéristiques sont influencées par la composition des roches (minéralogie et contenance d'argiles) et les interactions liquide-solide aux interfaces (capillarité, affinité). Ces caractéristiques peuvent être estimées *in-situ* et en laboratoire.

1. Le terrain et la caractérisation des roches :

a) Le forage : (NGUYEN, 1993)

Le forage pétrolier est l'ensemble des opérations qui permet d'atteindre les réservoirs pétroliers. Tout forage se fait en plusieurs étapes. Un premier trou de grand diamètre 30" (~76 cm) depuis la surface jusqu'à quelques dizaines de mètres pour stabiliser le sol de départ, ce premier trou sera consolidé par un tubage (casing) de 26" et cimenté pour assurer la cohésion entre le terrain et le tube (tubage conducteur). Ce tube servira de guide pour le trépan suivant de diamètre 20" (~50cm), qui ira plus profond, sera à son tour tubé puis cimenté (tube de surface). Suivant la profondeur à atteindre jusqu'à 5 trous de diamètres de plus en plus petits peuvent être forés. Cette technique permet d'isoler les zones et donc se prévenir de toute contamination des nappes phréatiques de surface par exemple. Souvent le dernier trou est foré en diamètre 8,5" (~21cm), mais peut aussi être plus petit. Pour évaluer le potentiel du forage, les « *cuttings* » sont analysés en continu. Dans ce trou, non encore tubé, des outils sont descendus au bout de câbles électriques, pour permettre d'évaluer les possibilités des roches rencontrées (*wireline logging*). Les informations recueillies permettent de recalculer les données sismiques en temps réel par rapport à des données de profondeur, d'évaluer la hauteur de zone productive et d'évaluer sa porosité.

Il est aussi possible de prendre des carottes de terrain lors du forage par un trépan spécial. Cette possibilité existe aussi au bout du câble électrique pour des carottes latérales, ou grâce à des outils spéciaux pour récupérer du fluide là où on le veut. Si le puits est considéré comme valable pour la production, il reçoit un dernier tubage cimenté sur place. Puis on descend au bout du câble électrique un canon contenant des explosifs sur le principe de la charge creuse en face de la zone de production prévue et l'on perfore le tubage et le ciment pour mettre en relation la roche mère et le puits.

b) Diagraphie :

Le 5 septembre 1927, les premières mesures électriques ont été faites dans un sondage n° 2905 tour n° 7, au S-E de Dieffenbach-Les-Woerth. Une technique mise au point par Marcel et Conrad Schlumberger. C'était le nom de la diagraphie. Une diagraphie (*well log*) consiste à mesurer, à l'aide de différentes sondes, les caractéristiques des roches traversées lors d'un forage en fonction de la profondeur. D'une manière générale, on appelle diagraphie tout enregistrement d'une caractéristique d'une formation géologique traversée par un sondage en fonction de la profondeur. Une diagraphie instantanée enregistre les caractéristiques de la formation pendant le forage (*logging while drilling* soit *LWD*) tandis qu'une diagraphie différée détermine les caractéristiques de la formation après le forage, les outils et supports de forage ayant été retirée du puits. (site *slb.com*). Les outils de mesures sont alors connectés à un câble électrique (*wireline logging*) et descendus dans le sondage, la stabilité étant assurée par le fluide de forage.

En plus de la détermination de la nature des fluides en place, des saturations en eau, huile et gaz (ALLAUD et al, 1976), les diagraphies permettent de déterminer plusieurs paramètres

pétrophysiques fondamentaux tels que la densité des roches, leur porosité, leur minéralogie, les types d'argile, la présence de fractures, la nature des éléments radioactifs naturels, la distribution des tailles de pores, la perméabilité...

Les phénomènes physiques exploités sont nombreux (CLARK et al, 2002). Nous citerons les courants électriques, la propagation des ondes électromagnétiques, le ralentissement des neutrons, la radioactivité naturelle et artificielle, la spectroscopie gamma, l'absorption des neutrons thermiques, l'absorption photoélectrique, les ondes sismiques, les ondes soniques, la dispersion Compton et la résonance magnétique nucléaire (TITTMAN, 1986, TIAB et al, 2011).

La résonance magnétique nucléaire est notamment « potentiellement utilisée » pour déterminer les paramètres pétrophysiques suivants : la porosité, la saturation, la distribution des tailles de pore, la perméabilité et les viscosités des fluides. (COATES, 1994; SLIJKERMAN, 1998)

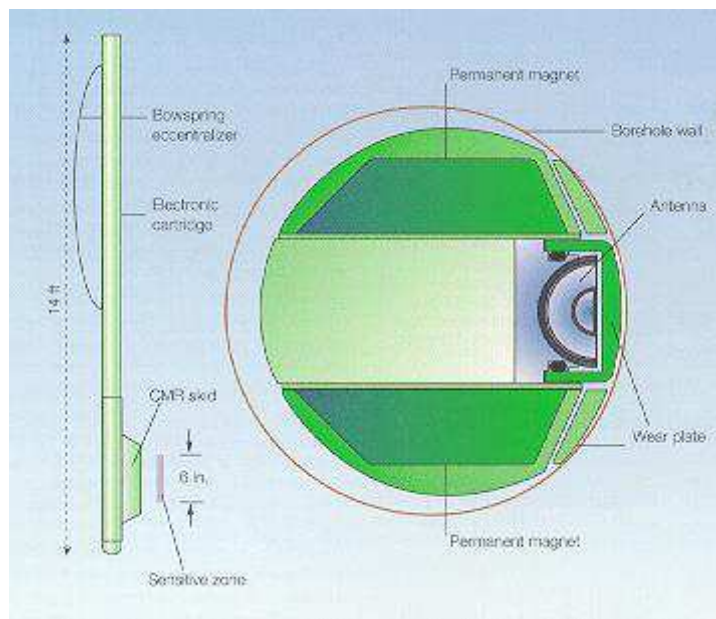


Figure II.1: L'Appareil CMR de Schlumberger qui permet d'effectuer des mesures RMN dans le puits.

c) La RMN dans l'industrie pétrolière, sur le terrain :

L'un des objectifs de la géophysique appliquée est de fournir des estimations détaillées et exactes de la perméabilité dans le puits. Cependant, aucune diagraphe pétrophysique développée jusqu'à présent ne mesure la perméabilité directement (NELSON, 1994).

Durant les années 90, la RMN (ABRAGAM, 1961 ; SLICHTER, 1996) est devenue un outil à succès pour l'examen des roches poreuses (HAMADA et al, 1999 ; AKKURT et al, 2001). Des applications routinières de la RMN incluent la caractérisation de la porosité et la distribution des tailles des pores, la détermination de la perméabilité, la détermination des types de fluides présents dans les pores et leur diffusivité et viscosité (KLEINBERG et al, 1996 ; KENYON, 1997; MORRISS et al, 1997 ; CHEN S. et al, 1998b ; COATES et al, 1999 ; ALLEN et al, 2000, HIRASAKI et al, 2005, 2006).

Nous résumons, dans la table II.1, l'histoire de la RMN et de ses applications dans l'industrie

pétrolière au XXe siècle. Pour la caractérisation des formations des roches, la RMN a été appliquée dès la fin des années 50 (BROWN et al, 1960). Les premières applications pour le puits utilisaient le champ magnétique terrestre alors qu'aujourd'hui, les champs magnétiques artificiels sont employés dans la majeure partie des applications.

La RMN est devenue une application de routine dans l'industrie pétrolière et particulièrement pour la caractérisation des roches siliciclastiques (le grès p. ex.) (EHRlich et al, 1991). Elle est incluse dans les appareils de mesures lors du forage (*logging-while-drilling* pour LWD) (MORRIS et al, 1993 ; KRUSPE et al, 2002 ; APPEL et al, 2002 ; PRAMMER et al, 2000). Elle consiste essentiellement en la mesure de la décroissance de l'aimantation nucléaire des protons des liquides saturant le milieu poreux après une excitation temporaire de radio fréquence. La mesure est généralement effectuée sur l'aimantation transversale (CARR et PURCELL 1954 ; MEIBOOM et GILL, 1958 ; KENYON et al, 1986, 1995 ; PRAMMER, 1994, 1995). On en déduit plus ou moins directement les caractéristiques générales du milieu (CHEN S. et al, 1998a, c). La porosité est, par exemple, déduite de l'amplitude initiale du signal de relaxation magnétique nucléaire (FID) qui est directement liée au nombre de protons libres du fluide. Si ce signal est multi-exponentiel, il peut être décomposé, par des programmes de résolution du problème inverse, suivant une distribution de temps de relaxation. D'autres paramètres pétrophysiques peuvent en être déduits (TIMUR, 1968, 1969 ; KLEINBERG *et al*, 1990, 1994 ; MILLER, 1990 ; VOGELLEY et al, 1992 ; STRALEY et al, 1997). Nous représentons sur le schéma de la figure II.3 un exemple de l'exploitation de mesure RMN en puits.

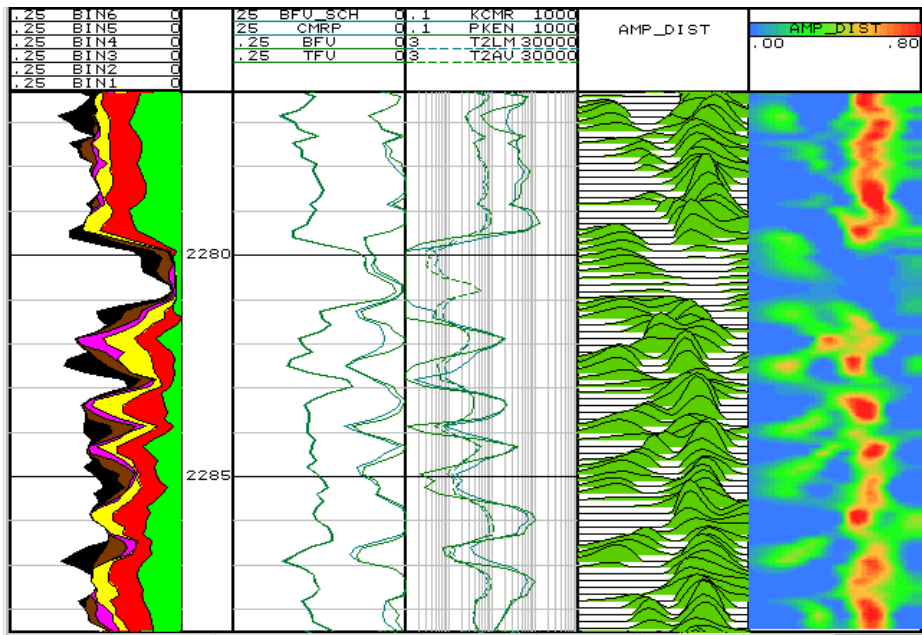


Figure II.2 : Exemple d'une diaggraphie RMN. La profondeur est indiquée sur la 2^e colonne. La 4^e colonne contient les perméabilités calculées et les moyennes des T_2 . La 3^e colonne représente les tailles des pores, en noir, les plus petits et en vert les plus larges. La 5^e colonne présente les distributions des T_2 en fonction de la profondeur. Représentation des lignes de niveau des T_2 . (Source : Petrolog.net)

1946	Premières mesures <i>RMN</i> de laboratoire par Purcell et Bloch
1947	N. Bloembergen invente la relaxation magnétique nucléaire et vérifie la loi de Stokes où T_2 et $T_1 \propto 1/\eta$
1950	Hahn développe l'expérience <i>RMN</i> pulsée dite à écho de spins
1956	Mesures <i>RMN</i> sur des empilements de sable
1960	Premier log <i>RMN</i> par <i>Chevron</i> utilisant le champ magnétique terrestre
1965	Seevers relie les données <i>RMN</i> à la perméabilité
1978	<i>Schlumberger</i> introduit <i>NML-C</i>
1990	<i>Numar</i> commercialise <i>MRIL</i> : premier outil à <i>RMN</i> pulsée – opération jointe avec <i>Baker Atlas</i>
1995	L'outil <i>CMR</i> commercialisé par <i>Schlumberger</i>
1996	Le service <i>MRIL</i> amélioré au <i>logging</i> de porosité totale
1998	Premier outil multi-fréquences, <i>MRIL-Prime</i> , introduit
2000	Présentation d'un outil expérimental <i>RMN LWD</i> par <i>Numar</i>
2002	Publication de la mesure à deux dimensions par HÜRLIMANN.

Table II.1 : Récapitulatif des grands moments de la RMN dans l'industrie pétrolière

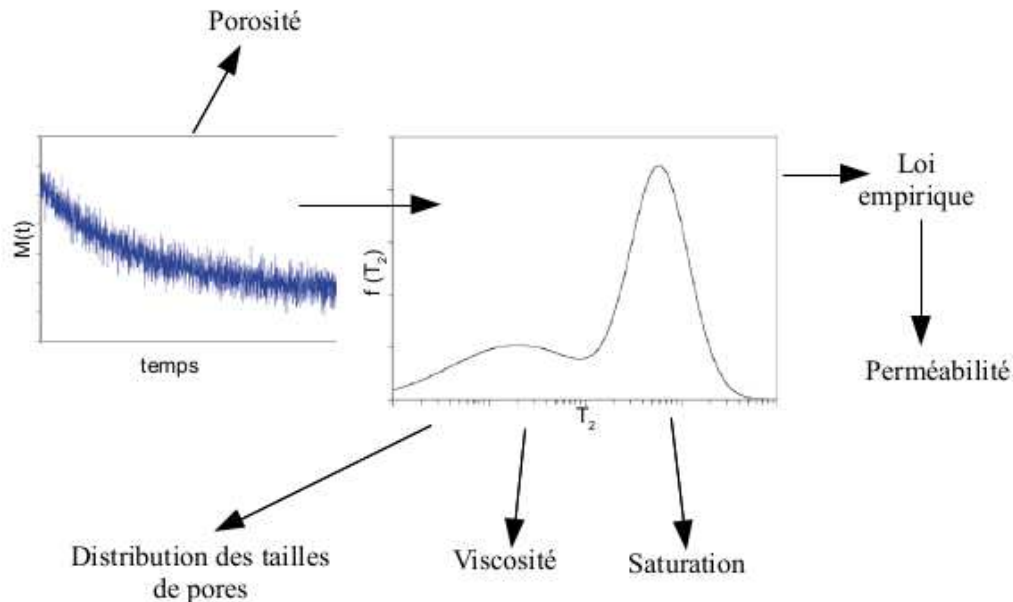


Figure II.3: Utilisation générale de la relaxation RMN dans le domaine pétrolier

Une nouvelle et puissante approche (HÜRLIMANN, 2002a, b) a été développée pour répondre aux environnements multi-fluides complexes. Cette méthode consiste à analyser les séries de données *RMN* en termes de distributions à deux dimensions des temps de relaxation et des coefficients de diffusion moléculaire. Elle permet de corrélérer les distributions des coefficients de diffusion de translation, qui peut être mesuré de différentes manières (STEJSKAL *et al*, 1965 ;

KARLICEK et al, 1980 ; COTTS et al, 1989 ; LATOUR et al, 1993 ; PRICE, 1997, 1998, 2009), aux distributions des temps de relaxation transversaux. Cette méthode est basée sur la séquence *RMN* appelée *CPMG* (CARR et PURCELL 1954 ; MEIBOOM et GILL, 1958) qui permet d'obtenir les distributions des temps de relaxation transverses T_2 . Cette nouvelle méthode permet d'obtenir le spectre illustré sur la figure II.4. Bien que cette méthode soit récente, la littérature au sujet de son utilisation et de ses améliorations est très répandue (HÜRLIMANN, 2002a-b, 2004 ; ANAND et al, 2005-2007 ; FLAUM et al, 2005, CHEN et al, 2004, 2006 ; AICHELE et al, 2007).

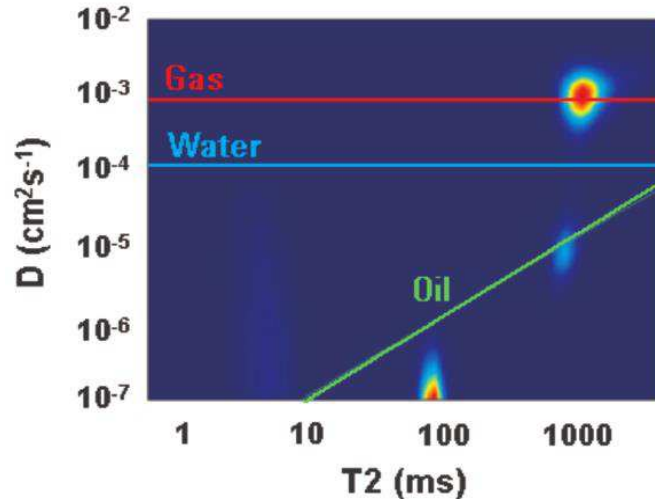


Figure II.4 : Spectre D - T_2 obtenu dans un puits de la mer du Nord utilisant l'appareil CMR de Schlumberger. (FREEDMAN et al, 2004)

2. L'analyse de la carotte au laboratoire :

Le passage d'un puits d'exploration à un puits de production nécessite le passage par l'analyse des carottes au laboratoire. Il existe plusieurs bancs de mesure qui permettent de mesurer les paramètres pétrophysiques des carottes extraites d'un puits et de leur contenu (SCHON, 1998).

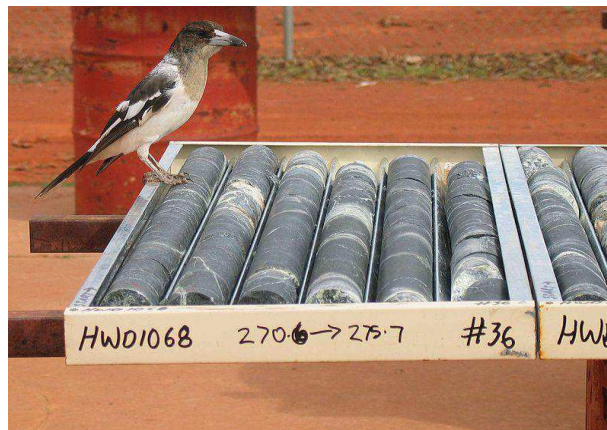


Figure II.5: Carottes extraites et identifiées (source:Wikipédia)

Les mesures pétrophysiques sont effectuées sur des échantillons prélevés sur les carottes. Lorsqu'il y a nécessité de mesurer le volume poreux et le volume solide d'une carotte ou d'identifier les fluides saturant les pores, les mesures deviennent destructives ou invasives dans la mesure où l'état dans lequel était la carotte ne sera plus le même après la mesure.

Pour identifier et quantifier, par exemple, les fluides saturant le milieu poreux d'une carotte, la technique la plus utilisée et la plus simple à mettre en œuvre est celle qui est appelée « *Dean-Stark* » (DEAN et STARK, 1920). Cette méthode est basée sur l'extraction des fluides saturants. Des recherches sont faites pour remplacer cette méthode qui affecte la mouillabilité de l'échantillon de carotte et peut altérer les propriétés de son milieu poreux. La méthode de *Karl Fischer* peut être utilisée pour avoir une meilleure estimation de la saturation en eau. Qu'en est-il des huiles et des autres fluides ? L'utilisation de la tomodensitométrie ou *CT-scan* à rayons X (*CT* pour *computed tomography*) est une partie de l'alternative (WELLINGTON et al, 1987). L'autre partie de l'alternative est l'utilisation de la *RMN*. Celle-ci a l'avantage d'être une technique non-destructive et non-invasive. Elle fait partie maintenant des mesures de routine de la pétrophysique de laboratoire (KENYON, 1992 ; STRALEY et al, 1995). Comme dans le cas de la *RMN* du *LWD*, ses résultats sont reliés à d'autres paramètres tels que la porosité et la perméabilité (BANAVAR et al, 1987 ; MILLER et al, 1990 ; DUNN et al, 1994, 2002 ; CHEN S. et al, 1997). D'autres paramètres, comme la pression capillaire, sont reliés également à cette méthode (BALDWIN et al, 1991).

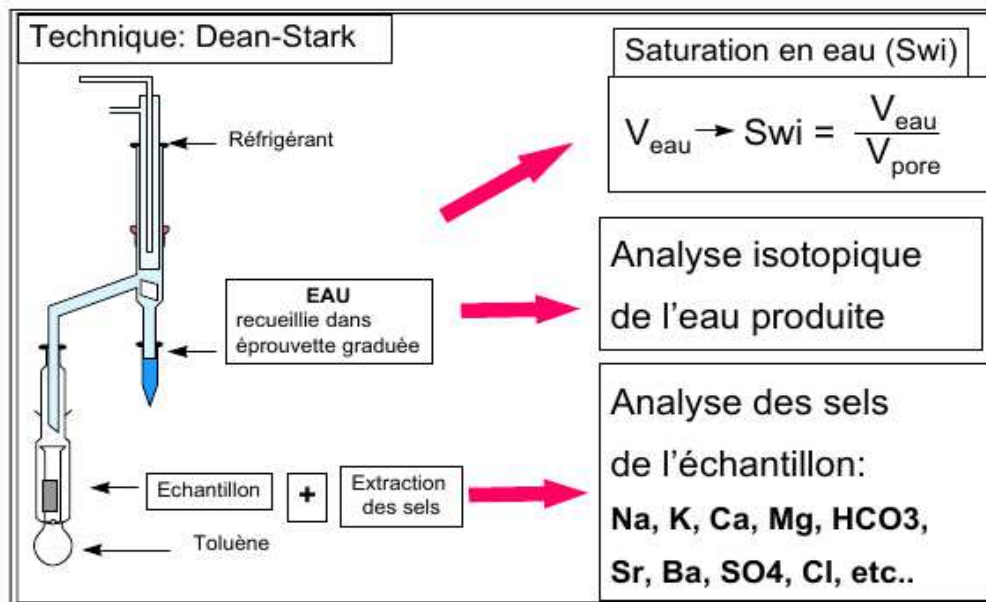


Figure II.6 : Schéma d'un appareil Dean-Stark et son utilisation.

La *RMN* de laboratoire n'est pas sans lien avec la *RMN* du puits (STRALEY et al, 1995). Elle est utilisée d'une part pour valider et calibrer celle-ci mais également pour développer la recherche dans cette méthode. Au laboratoire, c'est particulièrement la distribution du temps de relaxation transversale T_2 qui est exploitée en la reliant à la distribution de tailles des pores. La nouvelle approche appliquée à la diagraphie (HÜRLIMANN, 2002a) a été élaborée en laboratoire avant d'être testée et validée dans le puits. Une importante littérature étendue s'est attachée à étudier l'utilisation mais également les améliorations de cette nouvelle mesure *RMN* à deux dimensions.

Les applications de cette nouvelle méthode de laboratoire sont liées à l'interprétation des résultats du puits (HÜRLIMANN, 2002a, b ; FREEDMAN, 2004 ; HIRASAKI, 2007). Le spectre de corrélation D - T_2 permet de caractériser qualitativement les fluides saturant un milieu poreux comme illustré sur la figure II.7. Néanmoins, une caractérisation quantitative reste indispensable.

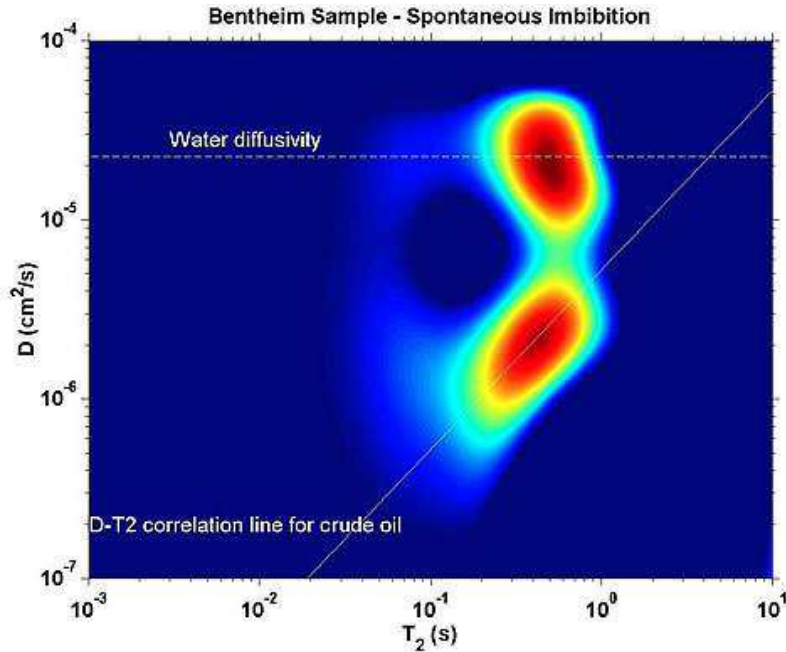


Figure II.7 : Spectre de corrélation D - T_2 d'un échantillon de roche saturé avec de la saumure et de l'huile brute. (HIRASAKI et al, 2007)

Il existe également d'autres mesures *RMN* à deux dimensions reliant deux paramètres telles que les temps des relaxations longitudinale et transversale T_1 - T_2 (ENGLISH et al, 1991 ; LEE et al, 1993 ; HÜRLIMANN, 2002b ; SONG et al, 2002 ; MCDONALD et KORB, 2005), les temps de relaxation transversale T_2 - T_2 (MONTEILHET et KORB, 2006 ; WASHBURN et al, 2006) et finalement les coefficients de diffusion D - D (CALLAGHAN et al, 2004).

3. Conclusion

Cette étude bibliographique n'est certainement pas exhaustive. Nous avons simplement voulu montrer les grandes tendances dans le domaine de l'utilisation de la *RMN* pour l'exploration pétrolière. Nous avons insisté plus particulièrement sur le renouveau suscité dans les années 2000 par les diagraphies *RMN* multidimensionnelles, notamment par l'acquisition en puits des spectres D - T_2 corrélant les distributions des coefficients de diffusion et des temps de relaxation transversales. Cependant les séquences utilisées pour éditer la diffusion restent basées sur des mesures très anciennes (ABRAGAM, 1961) de temps de relaxation transversales dans lesquelles on varie le temps inter-échos. Ceci suppose que l'on puisse séparer trois contributions distinctes dans l'acquisition des vitesses de relaxation transversales, à savoir les contributions propres au fluide, celles dépendant du rapport surface/volume de la roche et enfin celle dépendant des gradients inhomogènes internes au milieu poreux. Il faut savoir que seule cette dernière dépend de la diffusion. Il existe des techniques de mesures des coefficients de diffusion plus élaborées utilisant des gradients de champ pulsés qu'il est impossible, à l'heure actuelle, de descendre dans les puits. Nous détaillerons dans les chapitres suivants les principales applications de ces techniques pour la séparation des saturations et des dynamiques des différents fluides pétroliers confinés dans les roches.

C. Références:

- ABRAGAM, A. (1961), Principles of Magnetic Resonance. Clarendon Press.
- AICHELE, C.P., FLAUM, M., JIANG, T., HIRASAKI, G.J., Chapman, W.G. (2007), Water in oil emulsion droplet size characterization using a pulsed field gradient with diffusion editing (PFG-DE) NMR technique,” JCIS 315, 607-619.
- AKKURT, R. and CHERRY, R. (2001), NMR Logging Applications, SPWLA, 42nd Annual Logging Symposium, Houston, Paper X, Texas, 113 pp.
- ALLAUD, L., MARTIN, M.(1976), Schlumberger, l'histoire d'une technique.
- ALLEN, D., FLAUM, C., RAMAKRISHNAN, T.S., BEDFORD, J., CASTELIJNS, K., FAIRHURST, D., GUBELIN, G., HEATON, N., MINH, C.C., NORVILLE, M.A., SEIM, M.R., PRITCHARD, T. and RAMAMOORTHY, R. (2000), Trends in NMR Logging, Oilfield Review 12, 2–19.
- ANAND V. and HIRASAKI G.J. (2005), Diffusional Coupling Between Micro and Macroporosity for NMR Relaxation In Sandstones and Grainstones, SPWLA 46th Annual Logging Symposium, New Orleans.
- ANAND V., HIRASAKI G.J., FLEURY, M. (2006), NMR Diffusional Coupling: Effect of Temperature and Clay Distribution, Society of Core Analysts Annual Meeting, Trondheim.
- ANAND V. and HIRASAKI G.J. (2007), “Paramagnetic relaxation in sandstones: Distinguishing T1 and T2 dependence on surface relaxation, internal gradients and dependence on echo spacing,” Journal of Magnetic Resonance.
- APPEL, M., RADCLIFFE, N.J., AADIREDDY, P., BONNIE, R.J.M., and AKKURT, R. (2002), Nuclear Magnetic Resonance While Drilling in the U.K. Southern North Sea, SPE 77395, 12.
- BALDWIN, B.A., and YAMANASHI, W.S. (1991), Capillary-pressure determinations from NMR images of centrifuged core plugs, Berea sandstone: The Log Analyst, v. 32, no. 5, p. 550-556.
- BIJU-DUVAL, B. (1999), Géologie sédimentaire : bassins, environnements de dépôts, formation du pétrole, Éd. Technip.
- BLOCH, F. and RABI, I.I. (1945), Atoms in Variable Magnetic Fields, Rev. Modern Phys. 17, 237.
- BLOCH, F., HANSEN, W.W. and PACKARD M. (1946), Nuclear Induction, Phys. Rev. 69, 127
- BANAVAR, J.R. And SCHWARTZ, L.M. (1987), Magnetic resonance as a probe of permeability in porous media, Phys. Rev. Lett, 58, 1411-1414.
- BLOEMBERGEN, N., PURCELL, E. M., POUND, R.V. (1948), Relaxation Effects in Nuclear Magnetic Resonance Absorption, Physical Review, vol. 73, Issue 7, pp. 679-712
- BROWN, R. and GAMSON, B. (1960), Nuclear Magnetism Logging, J. Petro. Technol. 12, 199–207.
- CALLAGHAN, P.T. And FURO, I (2004), Diffusion-diffusion correlation and exchange as a signature for local order and dynamics, J. Chem. Phys. 120, 4032

- CARR, H.Y. and PURCELL, E.M. (1954), Effects of Diffusion on Free Precession in Nuclear Magnetic Resonance Experiments. *Phys. Rev.* 94, 630–638.
- CHEN, J., HIRASAKI, G.J., FLAUM, M. (2004), Effects of OBM Invasion on Irreducible Water Saturation : Mechanisms and Modifications of NMR Interpretation. SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Houston.
- CHEN, J., HIRASAKI, G.J., FLAUM, M. (2006), NMR wettability indices: Effect of OBM on wettability and NMR responses, *J. Pet. Sci. & Eng.*, 52 161-171.
- CHEN, S. and GEORGI, D.T. (1997), Permeability from NMR Relaxation Data, Western Atlas Logging Service, Houston, Texas, 3 pp. (unpublished).
- CHEN, S., OSTROFF, G., and GEORGI, D.T. (1998a), Improving Estimation of NMR Log T2 Cutoff Values with Core NMR and Capillary Pressure Measurements, Society of Core Analysts Annual Conference and Exhibition, The Hague, Niederlande, SCA Paper 9822; 12 pp.
- CHEN, S., OLIMA, O., GAMIN, H., GEORGI, D.T., and MINETTO, J.C. (1998b), Estimation of Hydrocarbon Viscosity with Multiple TE Dual Wait-Time MRIL Logs, 1998 SPE Annual Tech. Conf. and Exhibition Proc., SPE 49009, 213–226.
- CHEN, S., ARRO, R., MINETTO, C., GEORGI, D.T., and LIU, C. (1998c), Methods for Estimating BVI and Swif from NMR Logs, Paper HH in SPWLA 39th Annual Symp. Trans., 10 pp.
- CLARK, B. and KLEINBERG, R. (2002), Physics in Oil Exploration, *Physics Today* 55, 48–53.
- COATES, G.R., GARDNER, J.S. and MILLER, D. L. (1994), Applying Pulsed Echo NMR to Shaly Sand Formation Evaluation. Paper presented at SPWLA Convention, Oklahoma.
- COATES, G.R., XIAO, L., and PRAMMER, M.G. (1999), NMR Logging: Principles and Applications.
- COSSÉ, R. (1988), le gisement, Technip.
- COTTS, R.M., HOCH, M.J.R., SUN, T., MARKER, J.T. (1989), Pulsed field gradient stimulated echo methods improved for NMR diffusion measurement in heterogeneous systems. *J Magn Reson* 83 : 252-266
- DARCY, H., Les fontaines publiques de la Ville de Dijon (V. DALMONT, Paris 1856).
- DEAN, E.W. And STARK, D.D. (1920). "A Convenient Method for the Determination of Water in Petroleum and Other Organic Emulsions". *Industrial & Engineering Chemistry* 12 (5): 486–490.
- DUNN, K.J., LATORRACA G.A., WARNER J.L., BERGMAN D.J. (1994). On the Calculation and Interpretation of NMR Relaxation. Paper SPE28367 Presented at the 1994 Annual Technical Conference
- DUNN, K.J., Nuclear magnetic resonance petrophysical and logging application : Elsevier science Ltd. 2002, 43 – 164
- EHRlich, R., CRABTREE, S.J., HORKOWITZ, K.O., and HORKOWITZ, J.P. (1991), Petrography and Reservoir Physics I: Objective Classification of Reservoir Porosity, *AAPG Bull.* 75, 1547–1562.

- ENGLISH, A.E., WHITTALL, K.P., JOY, M.L.G. and R. M. HENKELMAN, R.M. (1991), Quantitative two-dimensional time correlation relaxometry, *Magn.Reson. Med.*, vol. 22, pp. 425–434.
- FLAUM, M., CHEN, J., and HIRASAKI, G.J. (2005), NMR Diffusion Editing For D-T2 Maps: Application To Recognition of Wettability Change, *Petrophysics*.
- FREEDMAN, R. and HEATON, N. (2004), Fluid Characterization using Nuclear Magnetic Resonance Logging, *Petrophysics*, Vol. 45, No. 3, 241–250
- GIGUET, P. (1864), Herodote, *Histoires*, Hachette,
- HAHN, E.L. (1950) Spin echoes. *Phys. Rev.* 80 :580-94.
- HAMADA, G.M., AL-BEHED, M.N.J., and AL-AWAD, M.N.J. (1999), NMR Logs Find Reserves By-passed by Conventional Analysis, *Oil and Gas J.* 97, 75–80.
- HIDAJAT, I., MOHANTY, K.K., FLAUM, M., and HIRASAKI, G.J. (2004), Study of Vuggy Carbonates Using NMR and X-Ray CT Scanning, *SPE RE&E*, 365-377.
- HIRASAKI, G.J., and MOHANTY, K.K. (2005), Fluid-Rock Characterization for NMR Well Logging and Special Core Analysis, first annual report to U.S. DOE.
- HIRASAKI, G. J. (2006), NMR Applications in Petroleum Reservoir Studies, in *NMR Imaging in Chemical Engineering*, 321-340.
- HIRASAKI, G.J., MOHANTY, K.K. (2007), Fluid-Rock Characterization for NMR Well Logging and Special Core Analysis, 3rd annual and final report.
- HÜRLIMANN, M.D., VENKATARAMANAN, L., FLAUM, C., SPEIER, P., KARMONIK, C., FREEDMAN, R., and HEATON, N., (2002a), Diffusion-editing: New NMR measurements of saturation and pore geometry, 43rd Annual Logging Symposium Transactions: Society of Professional Well Log Analysts.
- HÜRLIMANN M. D. and VENKATARAMANAN L. (2002b), “Quantitative measurement of two-dimensional distribution functions of diffusion and relaxation in grossly inhomogeneous fields,” *J. Magn. Reson.*, vol. 157, pp. 31–42
- HÜRLIMANN M. D. (2004), Diffusion-Relaxation Distribution Functions of Miscible Fluids Measured in Grossly Inhomogeneous Fields, *Appl. Magn. Reson.* 25, 651-660
- IACU, C. et MUNTELE, I. (2007), Géohistoire du pétrole roumain.
- KARLICEK, R.F., LOWE, I.J. (1980), Modified pulsed gradient technique for measuring diffusion in the presence of large background gradients. *J. Magn. Reson.*, 37, pp. 75–91
- KENYON, W. E., DAY, P. I., STRALEY, C., and WILLEMSSEN, J. F. (1986), A Three-part Study of NMR Longitudinal Relaxation Studies of Water Saturated Sandstones, *SPE Formation Evaluation*, September, 1986, 662–636 (also published as SPE 15643).
- KENYON, W.E. (1992), Nuclear Magnetic Resonance as a Petrophysical Measurement, *Nuclear Geophys.* 6, 153–171.
- KENYON, W.E., KLEINBERG, R., STRALEY, C., GUBLIN, G., and MORRISS, C. (1995),

Nuclear Magnetic Resonance Imaging-Technology from the 21st Century, *Oilfield Rev.* 7, 19–33.

KENYON, W.E. (1997), *Petrophysical Principles of Applications of NMR Logging*, *The Log Analyst* 38, 21–43.

KLEINBERG, R.L. and HORSFIELD, M.A. (1990), Transverse relaxation processes in porous sedimentary rock, *J. Magn. Reson.*, 88, 9–19

KLEINBERG, R.L. (1994), Pore size distribution, Pore coupling and transverse relaxation spectra of porous rocks. *Magn. Reson. Imag.*, 12, 271–274.

KLEINBERG, R.L. and VINEGAR, H.J. (1996), *NMR Properties of Reservoir Fluid*, *The Log Analyst* 37, 20–33.

KRUSPE, T., THERN, H.F., and KIESL, C. (2002), Bohrlochmeßgeraete fuer magnetische Kernspinresonanz-messung und ihre Anwendung waehrend des Bohrens, *Mitteilungen der Deutschen Geophysikalischen Gesellschaft, Sonderband I/2002*, 17–31.

LATOUR, L.L., LI, L., SOTAK, C.H. (1993). Improved PFG stimulated-echo method for the measurement of diffusion in inhomogeneous fields. *J Magn Reson* 101 :72–77.

LEE, J. H., LABADIE, C., Springer, C. S. and G. S. Harbison, *J. Am. Chem. Soc.* 115, 7761 (1993).

MCDONALD, P. J., KORB, J. P., MITCHELL, J. and MONTEILHET. L. (2005), Surface relaxation and chemical exchange in hydrating cement pastes: a two-dimensional NMR relaxation study. *Phys. Rev. E* 72, 011409.

MEIBOOM, S. and GILL, D. (1958), Modified spin echo method for measuring nuclear relaxation times, *Rev. Sci. Instr.* 29 :688–91

MILLER, M. N., PALTIEL, Z., GILLEN, M. E., GRANOT, J., and BOUTON, J. C. (1990), Spin echo magnetic resonance logging: porosity and free fluid index determination, paper SPE-20561, in *Annual Technical Conference and Exhibition*.

MONICARD, R. (1975), *Caractérisation des roches réservoirs*, Editions Technip.

MONTEILHET, L., KORB, J.-P., MITCHELL, J., MCDONNALD, P.J. (2006), Observation of exchange of micropore water in cement pastes by two-dimensional T2 -T2 nuclearmagnetic resonance relaxometry, *Phys. Rev. E*, 74, 061404.

MORRIS & GOSCINNY 1962, *Lucky Luke, A l'ombre des derricks*, Dupuis.

MORRISS, C.E., MACINNIS, J., FREEDMAN, R., SMAARDYK, J., STRALEY, C., KENYON, W.E., VINEGAR, N.J. and T UTUNJIAN, P.N. (1993), Field Test of an Experimental Pulsed Nuclear Magnetism Tool, 34th Annual Logging Symp. Trans., Society of Professional Well Log Analysts, Paper GGG.

MORRISS, C.E., FREEDMAN, R., STRALEY, C., JOHNSTON, M., VINEGAR, N.J., and TUTUNJIAN, P.N. (1997), Hydrocarbon Saturation and Viscosity Estimation from NMR Logging in the Belridge Diatomit, *The Log Analyst* 38, 44–59.

NELSON, P. H. (1994), *Permeability-porosity Relationships in Sedimentary Rocks*, *The Log Analyst* 35, 38–62.

- NGUYEN, J.P. (1993), Le forage , Technip.
- PLA, N. (2008), La Mésopotamie vue par les Grecs et les Romains : entre fantasme et réalité.
- PRAMMER, M.G. (1994). NMR Pore Size Distributions and Permeability at the Well Site. Paper SPE28368 Pres-ented at the 1994 Annual Technical Conference
- PRAMMER, M.G. (1995). Principles of signal processing-NMR data and T2 distributions , SPWLA 36th Annual Symposium.
- PRAMMER, M.G., GOODMAN, G.D., MENDER, S.K., MORYS, M., and ZANNONI, S. (2000), Field Test of an Experimental NMR LWD Device, 41th Annual Logging Symp. Trans., SPWLA, Paper EEE.
- PRICE, W.S. (1997), Pulsed-field gradient nuclear magnetic resonance as a tool for studying translational diffusion: Part I. Basic theory, Concepts in magnetic resonance 9 (5), 299-336.
- PRICE, W.S. (1998), Pulsed-field gradient nuclear magnetic resonance as a tool for studying translational diffusion: Part II. Experimental aspects, Concepts in Magnetic Resonance 10 (4), 197-237
- PRICE, W.S. (2009), NMR Studies of Translational Motion, Cambridge University Press.
- PURCELL, E., TORREY, H.C., and POUND, R.V. (1946), Resonance Absorption by Nuclear Magnetic Moments in a Solid, Phys. Rev. 69, 37.
- SCHON, J. H. (1998), Physical Properties of Rocks: Fundamentals and Principles of Petrophysics.
- SHEN KUO 北宋科学家, 著有《梦溪笔谈》
- Site *slb.com* : <http://www.glossary.oilfield.slb.com>
- SEEVERS, D.O. (1966), A Nuclear Magnetic Method for Determining the Permeability of Sandstone, 7th Annual Logging Symp. Trans., Society of Professional Well Log Analysts, Paper L.
- SLICHTER, C.P. (1996), Principles of Magnetic Resonance (3rd edition), Springer.
- SLIJKERMAN, W F. and HOFMAN, J.P. (1998), Determination of Surface Relaxivity from NMR Diffusion Measurements. Magnetic Resonance Imaging 16: 541–544.
- SONG, Y.-Q., VENKATARAMANAN, L., HÜRLIMANN, M.D., FLAUM, M., FRULLA, P., STRALEY, C. (2002), T_1 – T_2 Correlation Spectra Obtained Using a Fast Two-Dimensional Laplace Inversion, J. Magn. Reson. 154 261–268.
- STRALEY, C., MORRISS, C.E., KENYON, W.E., and HOWARD, J.J. (1995), NMR in Partially Saturated Rocks : Laboratory Insights on Free Fluid Index and Comparison with Borehole Logs, The Log Analyst 36, 40–56.
- STRALEY, C., ROSSINI, D., VINEGAR, H., TUTUNJIAN, P., and MORRISS, C. (1997), Core Analysis by Low-Field NMR, The Log Analyst 38, 84–94.
- TIAB, D., DONALDSON, E.C. (2011) Petrophysics Theory and Practice of Measuring Reservoir Rock and Fluid Transport Properties. (3rd ed.). Oxford : Gulf Professional Pub.
- TIMUR, A. (1968), An Investigation of Permeability, Porosity And Residual Water Saturation

Relationships, Annual Logging Symp. Tans. SPWLA, Paper K.

TIMUR, A. (1969), Pulsed Nuclear Magnetic Resonance Studies of Porosity, Moveable Fluid and Permeability of Sandstones, J. Petroleum Tech. 21, 775–786.

TITTMAN, J. (1986), Geophysical well logging, methods of experimental physics, V 24

TOTTEN, G.E. (2004), A timeline of highlights from the histories of ASTM committee D02 and the petroleum industry.

TRACY, W. (1989), Babylon a Rebirth, Saudiaramcoworld.

UDERZO, A. (1981), L'odyssée d'Astérix.

VERNE, J. Voyage au centre de la terre.

VOGELEY, J.R. And MOSES, C.O. (1992), H1 NMR relaxation and rock permeability, Geochimica and Cosmochimica Acta, 56, 2947-2953.

WASHBURN, K.E. And CALLAGHAN, P.T. (2006), Tracking Pore to Pore Exchange Using Relaxation Exchange Spectroscopy, Phys. Rev. Let. 97, 175502

WELLINGTON, S. L., and VINEGAR, H. J. (1987), X-ray computerized tomography: Journal of Petroleum Technology, v. 38, No. 3, p. 885-898.

Chapitre III

Matériels, méthodes et techniques de caractérisation de la roche et des fluides pétroliers

*You see in this world there's two kinds of
people, my friend. Those with loaded guns
and those who dig.*

Blondie; The Good, The Bad and The Ugly

Ce chapitre a pour but d'exposer le système physique et la méthodologie que nous avons choisis. Une présentation des techniques expérimentales, utilisées en amont de la mesure *RMN*, nous a permis d'apprécier la difficulté mais aussi l'intérêt des choix du type de roches et des fluides. Seules les techniques *RMN* utilisées ont été décrites. Nous avons décrit ces techniques de caractérisation et de préparation des échantillons, d'adaptation de l'appareil et de l'acquisition des mesures et, enfin, du traitement des données acquises. La maîtrise de ces techniques et la compréhension de la physique sont indispensables pour une mesure réussie.

A. Choix des roches et mesures :

Les grès et les carbonates sont les deux principaux types de roches des réservoirs de pétrole (EHRENBURG et al, 2005). Les grès représentent près d'un tiers et les carbonates le reste des réservoirs d'hydrocarbures mondiaux (site slb.com).

Les deux différences fondamentales entre les roches de réservoirs, grès et carbonates, sont (i) le site de production de sédiments (allochtone pour les grès et autochtone pour les carbonates); (ii) la grande réactivité chimique des minéraux des carbonates. Cette dernière différence a une profonde signification pour la diagenèse et la qualité du réservoir, de telle manière que les strates siliciclastiques, pour la majeure partie, montrent uniquement des effets mineurs des diagenèses éogénétiques autres que les concrétions des carbonates et le développement du sol, alors que les carbonates sont caractérisés par une lithification précoce extensive et une modification de la porosité.

L'acquisition et l'interprétation des données *RMN* sur les carbonates sont plus difficiles que sur les grès, où la technologie est très bien établie (WESTPHAL et al, 2005). La distribution hétérogène de la porosité, la disparité des tailles de pores, la large variété des textures complexes, et la faible relaxivité surfacique se combinent pour considérablement compliquer l'image.

Afin d'avoir un système physique simple et nous défaire des imprévisibles possibilités des carbonates, nous avons choisi les grès. Cependant, il nous a fallu identifier, parmi une sélection de plusieurs roches (grès), celle qui sera une composante du système physique de notre étude.

La roche est donc la première composante de notre système à identifier et à caractériser. Il y a des conditions nécessaires et suffisantes pour affiner notre sélection préalable. Tout échantillon de cette roche doit être un grès d'affleurement de préférence sachant qu'il doit rester représentatif d'un échantillon pétrolier. Il doit être poreux avec une porosité supérieure à 20%, et une perméabilité au-dessus de 100 mD. Il doit avoir une certaine minéralogie, en particulier une teneur en ion Fe^{3+} inférieure à 0.5 %. Il doit être très peu argileux afin d'éviter les réactions avec l'eau et être homogène à l'échelle de l'échantillon. Il doit, enfin, avoir une dimension physique individuelle de 38 mm de diamètre et de 50 mm de longueur (hauteur si l'échantillon est posé sur sa section).

Les grès dont nous disposons appartiennent aux catégories : « Bentheimer, Béréa, BriarHill et Dausse (1, 2 et 3) ». Les caractéristiques pétrophysiques et la minéralogie de ces grès sont rapportées dans la table III.A.1.

Propriétés mesurées		Bentheimer	Béréa	BriarHill	Dausse-1,2,3
Φ		22.6 %	18.8 %	23.0 %	20.1 %
Kg (mD)		2572	207	1500	560
Kw (mD)		2555	NA	NA	275
ρ (g/cm ³)		2.64	2.66	2.67	NA
Minéralogie	SiO ₂	92 %	98 %	95 %	81 %
	Argiles & micas	4.8 %	1 %	5.4 %	13 %
	MnO*	0.2 %	0.00 %	0.00 %	0.02 %
	Fe ₂ O ₃ *	1.1 %	0.01 %	0.53 %	1.22 %
CEC		1.8	0.4	0.7	1

Table III.A.1 : Différents types de grès, leur paramètres pétrophysiques et leur minéralogie

Pour des raisons de disponibilité et de délais de livraison, le choix s'est restreint à deux roches : les grès Bentheimer (Figure III.A.1a) et Dausse-2 (Figure III.A.1b). Nous désignerons ce dernier, dans la suite, par Dausse.

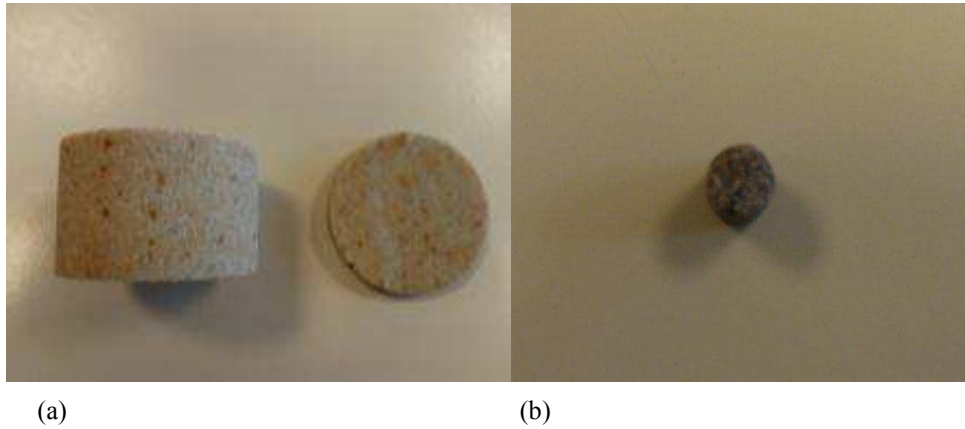


Figure III.A.1 : Grès de Bentheimer (a) et de Dausse (b)

Notons que, sur les deux Tables III.A1 et 3, les contenances en impuretés paramagnétiques c'est-à-dire Mn^{2+} et Fe^{3+} peuvent être estimées à partir des contenances en MnO et en Fe_2O_3 . Toutefois, ces mesures ont été effectuées au centre *CSTJF* alors que celles effectuées au service central d'analyse du *CNRS* sont différentes de celles-là. Elles donnent des taux d'impuretés plus faibles. Nous reportons ces dernières valeurs sur la Table III.A.2. Les méthodes utilisées pour déterminer cette minéralogie sont différentes.

Grès	Minéralogie (dont Impuretés paramagnétiques)	Mesure TOTAL	Mesure CNRS
Bentheimer	Mn	0.02 %	<20 ppm
	Fe	1.08 %	0.13 %
Dausse	Mn	0.02 %	150 ppm
	Fe	1.22 %	0.80 %

Table III.A.2 : Comparaison de minéralogie partielle

(% masse)	Bentheimer	Dausse
Na ₂ O	0.27	3.56
MgO	0.31	0.54
Al ₂ O ₃	2.96	9.83
SiO ₂	92.25	81.11
P ₂ O ₅	0.02	0.09
SO ₃	0.02	0.00
K ₂ O	0.89	1.12
CaO	0.42	0.30
TiO ₂	0.36	0.65
MnO*	0.02	0.02
BaO	0.01	NA
Fe ₂ O ₃ *	1.08	1.22
LOI	1.30	1.00
CEC	1.80	1.00
Argiles & mica	4.80	13.80

Table III.A.3 : Compositions minérales des deux types de grès

L'une des conditions de sélection est la faible teneur en argile. Le grès « Bentheimer » contient moins d'argile que le grès « Dausse ». La formation, c'est-à-dire la structure poreuse de l'échantillon, peut être endommagée par la dispersion et la migration des argiles en contact de l'eau (GRAY et al, 1966).

1. Mesures RMN à champ magnétique variable sur les grès « Bentheimer et Dausse » :

Sans nous contenter de cette étude comparative basée sur la minéralogie et la structure, nous avons réalisé des mesures de relaxation longitudinale $1/T_1(\omega_0)$ à champs magnétiques variables. Cela nous a aidés à mieux choisir la roche susceptible d'avoir les bons comportements dans des expériences de relaxation RMN à bas champ. Nous avons effectué ces mesures sur un relaxomètre STELAR du laboratoire PMC (Physique de la Matière Condensée) de l'École Polytechnique.

La fréquence de Larmor ω_0 étant proportionnelle au champ magnétique $\omega_0 = \gamma B_0$, où γ est le rapport gyromagnétique, nous obtenons ainsi des profils de dispersion $1/T_1(\omega_0)$ à fréquences de Larmor ω_0 variables. L'intérêt principal de ces expériences est de pouvoir séparer sans ambiguïté les contributions de relaxation venant des processus dynamiques de surface, $1/T_{1,surface}(\omega_0)$ qui dépendent du champ, de ceux venant de la dynamique de volume $1/T_{1,bulk}$ qui sont indépendants du champ (FUKUSHIMA et al, 1981).

Nous montrons sur la figure III.A.2,3, que dans les circonstances de mouvements de diffusion rapide (haute température et faible quantité de sources de relaxation paramagnétiques) la vitesse de relaxation longitudinale $1/T_1(\omega_0)$ de l'eau mesurée est une combinaison linéaire des contributions de surface et de volume pondérées par leurs fractions volumiques respectives :

$$\frac{1}{T_1(\omega_0)} = \frac{f_{bulk}}{T_{1,bulk}} + \frac{f_{surface}}{T_{1,surface}(\omega_0)} \quad (1)$$

avec

$$f_{bulk} + f_{surf} = 1 \quad (2)$$

$$\frac{1}{T_1(\omega_0)} = \frac{1}{T_{1,bulk}} + f_{surface} \left(\frac{1}{T_{1,surface}(\omega_0)} - \frac{1}{T_{1,bulk}} \right). \quad (3)$$

Sachant que :

$$T_{1,bulk} > T_{1,surf} \quad (4)$$

nous pouvons écrire la relation générale d'échange biphasique rapide qui permet de séparer les composantes de surface et de volume :

$$\frac{1}{T_1(\omega_0)} = \frac{1}{T_{1,bulk}} + f_{surface} \frac{1}{T_{1,surface}(\omega_0)} \quad (5)$$

où la fraction volumique de surface, $f_{surface} = \varepsilon S/V$, peut s'écrire en fonction de la surface S et du volume des pores V ainsi que de l'épaisseur ε d'une couche moléculaire transitoirement située à la surface des pores (BROWNSTEIN et al, 1979).

La contribution de relaxation de surface était nettement plus importante que celle de volume à basse fréquence (KORB et al, 1998). Dans notre cas, $1/T_{1,bulk}$ est de l'ordre de 0.5 à 1 s^{-1} alors que $1/T_{1,surface}$ est de l'ordre de 15 à 20 s^{-1} . La fraction volumique de surface étant proportionnelle à la densité d'impuretés paramagnétiques et au rapport surface sur volume des pores, $S/V \propto 1/\langle d_{pore} \rangle$, nous en déduisons immédiatement que $T_{1,surface}$ est proportionnel à la taille moyenne des pores d_{pore} .

$$\frac{1}{T_1(\omega_0)} \simeq \varepsilon \frac{S}{V} \frac{1}{T_{1,surface}(\omega_0)} \quad (6)$$

Nous pouvons ainsi en mesurant les courbes de dispersion de $T_1(\omega_0)$ obtenir d'une part la distribution des tailles de pores et d'autre part suivre le comportement dynamique des liquides aux interfaces solide/liquide.

Nous avons pu également caractériser la distribution des tailles de pores et la dynamique de surface observées à la fréquence fixe, 2.5 MHz , de notre spectromètre *RMN (CSTJF Total)* qui correspond exactement à la fréquence de travail des logs *RMN (2.5 MHz)*. Ces expériences de profils de $1/T_1(\omega_0)$ nous ont donc permis de choisir parmi les deux grès sélectionnés.

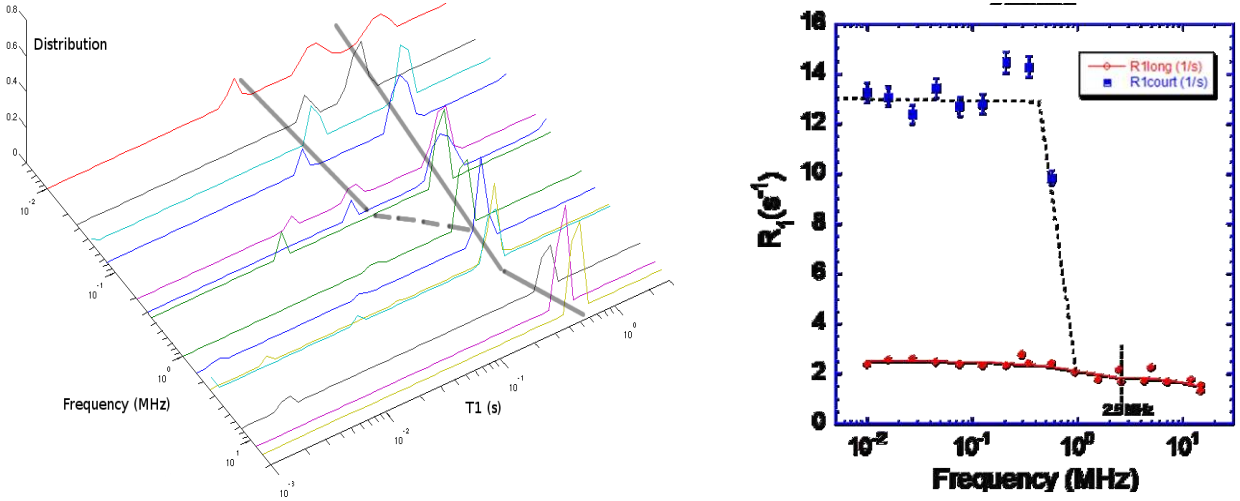


Figure III.A.2 (a) Distribution du temps de relaxation longitudinal T_1 et donc de la taille moyenne des pores à différentes fréquences de Larmor de la saumure saturant le grès de Bentheimer; (b) Courbe de dispersion du temps de relaxation longitudinal T_1 avec la fréquence de Larmor de ce liquide confiné.

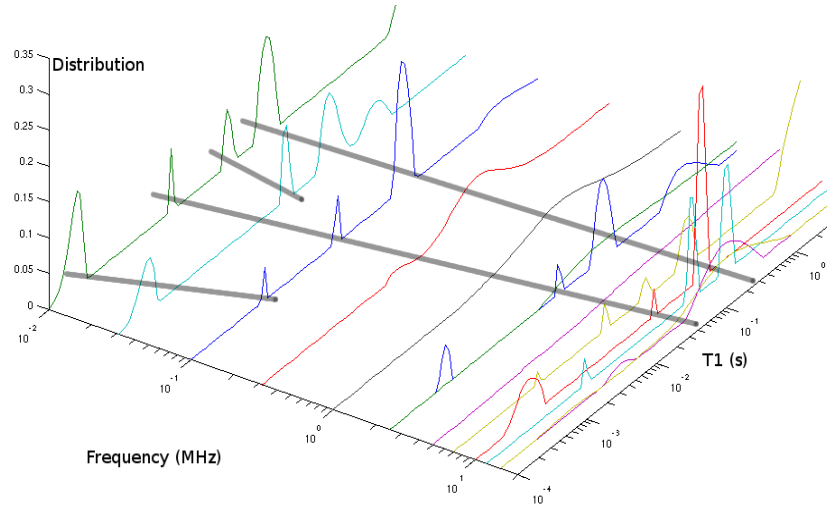


Figure III.A.3: Distribution du temps de relaxation longitudinal T_1 et donc de la taille moyenne des pores à différentes fréquences de Larmor de la saumure saturant le grès de Dausse.

Nous voyons bien sur les figures III.A.2 et 3 qu'à la fréquence de travail 2.5 MHz, il n'y a qu'une taille de pore privilégiée pour le grès Bentheimer et plusieurs pour le grès Dausse. De plus, nous observons que la transition d'une relaxation monoexponentielle à biexponentielle se situe bien en dessous de 1 MHz (Figure III.A.2.b).

L'allure du profil $1/T_1(\omega_0)$ aux voisinages de notre fréquence de travail, 2.5 MHz, est aussi caractéristique d'un liquide homogène à 3D en échange rapide avec la surface (Figure III.A.4) dans le cas du grès de Bentheimer. Par contre, la dispersion de $1/T_1(\omega_0)$ est plus marquée dans le cas du grès de Dausse car la porosité est plus fine et le rapport S/V plus grand.

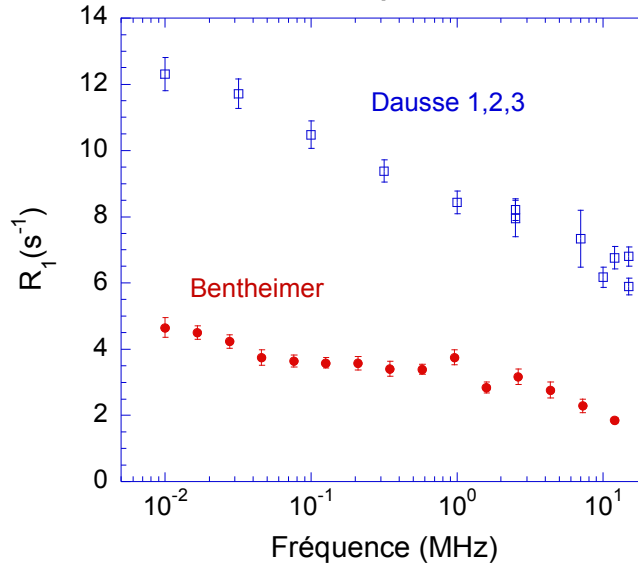


Figure III.A.4: Distributions des relaxations longitudinales de la saumure dans des grès Bentheimer et Dausse

Notre choix s'est donc porté sur le grès poreux homogène de Bentheimer, perméable, peu argileux et à faible teneur en ions paramagnétiques à base de fer.

Étant donné que $1/T_1(\omega_0) \propto 1/T_{1,surface}(\omega_0)$ et $1/T_{1,surface}(\omega_0) \propto N_s/N \omega_{dp}^2 \tau_m f(\omega_0)$, où N_s est le nombre des molécules du liquide qui diffusent dans la mince couche transitoire ε près de la surface du pore et N le nombre de molécule du liquide en volume, nous pouvons en déduire que le rapport entre les relaxations dans les pores des grès du Dausse et du Bentheimer est équivalent aux rapports des impuretés paramagnétiques entre les deux.

$$\frac{1}{T_{1,surface}(\omega_0=0)}|_{Dausse} / \frac{1}{T_{1,surface}(\omega_0=0)}|_{Bentheimer} \simeq 2.8 \quad (7)$$

La teneur en ions paramagnétiques (Fe^{3+} et Mn^{2+}) a été mesurée par nos études de relaxation en champ variable en bon accord avec les mesures réalisées par le service central d'analyse du CNRS à Vernaison. Ces dernières donnent des valeurs de 0.13 % de fer pour le grès Bentheimer et 0.80 % pour le grès Dausse. Le rapport des deux est égal à 6. Néanmoins, toutes les impuretés de fer ne sont pas paramagnétiques, c'est-à-dire les ions Fe^{+3} sans oublier la contribution des ions Mn^{+2} .

2. Caractérisation et mesures pétrophysiques sur le grès Bentheimer :

Le choix ayant été porté sur le grès Bentheimer, une demande a été effectuée auprès de la carothèque du centre CSTJF à Pau qui nous a fourni plus de cinquante échantillons.

Des scans aux rayons X ont été faits sur l'ensemble de ces échantillons. Ces scans nous ont permis d'écarter un certain nombre qui présentent des taches blanches sur les images RX reflétant la présence d'oxydes de fer en excès. L'observation de cet élément en excès a également été reliée à des taches rouges à la surface de nos échantillons.

Les échantillons montrant ces observations ont été écartés par prudence. Nous décrivons ci-dessous la nature des échantillons écartés.

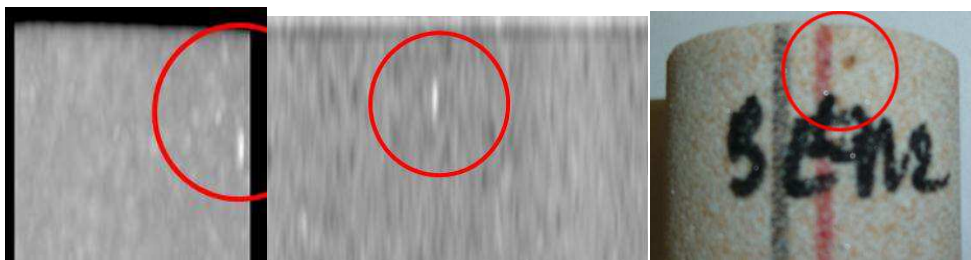


Figure III.A.5 : L'échantillon écarté n° 18

Nous pouvons, d'ailleurs, constater que sur cet échantillon, notre hypothèse sur l'origine des taches blanches sur les images *RX* se vérifie. La tache blanche correspond exactement à la tache rouge présente à la surface.

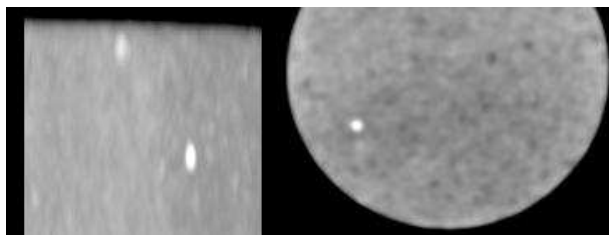


Figure III.A.6 : L'échantillon écarté n° 21

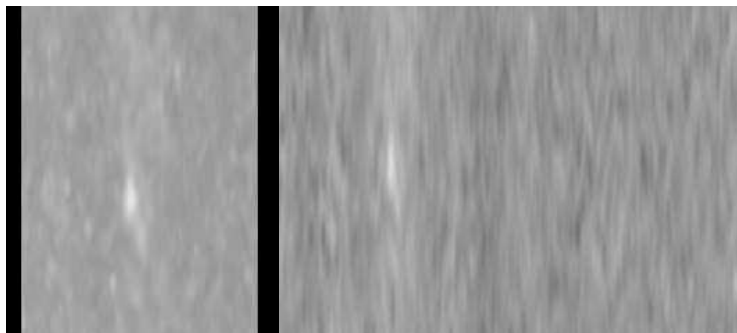


Figure III.A.7 : L'échantillon écarté n° 47

L'échantillon n° 18, illustre les deux critères sur lesquels nous nous sommes basés pour écarter ceux qui pourraient perturber nos expériences : les taches blanches sur les images *RX* et les taches rougeâtres à la surface. En nous basant sur ce dernier critère, d'autres échantillons ont été également écartés. Ce sont les suivants :

Echantillon n° 13



Echantillon n° 14



Figure III.A.8 : les échantillons écartés n°13 et n° 14

Echantillon n° 16



Echantillon n° 32

*Figure III.A.8 : Les échantillons écartés n° 16 et n° 32*

Après cette sélection visuelle, nous avons effectué des mesures pétrophysiques de caractérisation multi-échelles sur la cinquantaine d'échantillons qui n'a pas été écartée. Les propriétés pétrophysiques à mesurer sont la porosité, la perméabilité au gaz, le volume poreux ainsi que la masse volumique du grain. La Table III. A. 4 contient tous les résultats de ces mesures concernant :

a) La porosité :

La porosité d'un échantillon de roche est le rapport du volume poreux à celui du solide (ATHY, 1930). Elle est notée Φ . Le volume poreux est mesuré en utilisant un banc dédié à cela (voir Annexe B) qui est également utilisé pour mesurer la perméabilité au gaz. Le volume solide est quant à lui mesuré en utilisant un pycnomètre.

Soient V_p le volume poreux et V_s le volume solide, la porosité est donnée par la relation suivante :

$$\Phi = \frac{V_p}{V_p + V_s} \quad (8)$$

Une autre méthode, moins précise mais plus rapide, consiste à utiliser les mesures géométriques. Le volume géométrique peut être considéré comme étant le volume total.

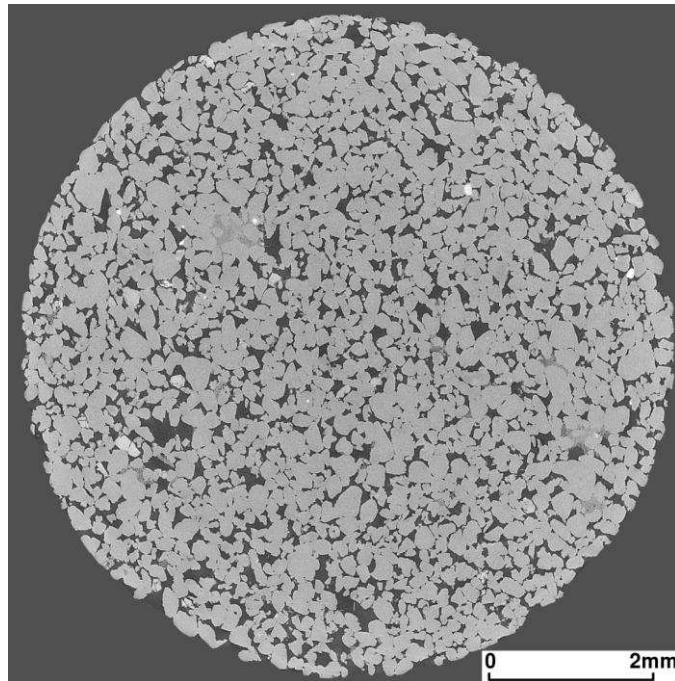
La porosité est d'environ 22.7 % (voir Table III.A.4). Cette valeur est la moyenne sur les échantillons gardés.

b) La perméabilité au gaz :

Notée K_g , la perméabilité au gaz est mesurée sur un banc, utilisant l'hélium (voir Annexe A), elle donne une idée sur la connexion qui existe entre les pores (DARCY, 1856 ; KLINKENBERG, 1941). Nous observons une grande perméabilité de l'ordre de 2500 mD. Cette valeur est également la moyenne sur la cinquantaine d'échantillons analysés.

c) Les dimensions géométriques :

Les dimensions géométriques ont été mesurées au moyen d'un pied à coulisse. Le carottage ayant été effectué dans un autre atelier, appelé Carothèque, les dimensions y ont été respectées mais non documentées. Il y a eu besoin d'opérer cette mesure systématiquement lors de chaque mesure des paramètres K_g et V_p .

d) Résultats de μCT aux rayons X :**Figure III.A.9: Image de μCT aux RX du grès Bentheimer**

Les scans μCT aux rayons X ont été effectués dans un laboratoire de l'université australienne ANU dans le cadre d'un contrat avec la compagnie Total. Elles sont faites sur un cube de 8mm de côté. A partir des images, la distribution des tailles de pore est obtenue. Celle-ci est centrée sur une taille moyenne de $25\mu m$ (BONDINO et al, 2011).

e) Description de la table III.A.4, contenant les valeurs pétrophysiques des échantillons :

Les propriétés pétrophysiques mesurées sur les échantillons non-écartés sont rapportées sur la Table III.A.4. Elles sont mentionnées en colonnes alors que les numéros d'échantillons sont indiqués en ligne.

Dans l'ordre, nous trouvons le diamètre et la longueur de l'échantillon mesurés à la main, exprimés en mm. La longueur désigne la hauteur de l'échantillon qui est de forme cylindrique. Ensuite, dans trois colonnes distinctes, nous rapportons les valeurs de la porosité, exprimée en pourcentage, calculée de trois manières. La première, en utilisant le volume poreux V_p obtenu avec le banc K_g et le volume du solide V_s obtenu avec le pycnomètre. La deuxième, en utilisant le volume poreux V_p obtenu avec le banc K_g et le volume total V_t en considérant comme tel le volume géométrique V_g . La troisième, en utilisant le volume solide V_s obtenu avec le pycnomètre et le volume géométrique V_g . C'est après la porosité que nous mentionnons la perméabilité exprimée en mD. Il y a l'allusion à Klinkenberg dans l'appellation de ce paramètre car le calcul final de la perméabilité a pris en compte cet effet. Après, sont mentionnés dans des colonnes séparées les volumes géométriques V_g , poreux V_p et solides V_s exprimés en cm^3 . Le volume géométrique est calculé à partir des valeurs mesurées à la main de la longueur et du diamètre. Le volume poreux est obtenu avec le banc K_g . Le volume solide est obtenu avec le pycnomètre.

Ces mesures pétrophysiques nous permettent de mieux catégoriser et de mieux classer nos échantillons maintenant que nous les avons caractérisés. Les principales propriétés pétrophysiques à prendre en compte sont la porosité, la perméabilité au gaz et le volume poreux.

Nous pouvons constater à partir de ces mesures que nos échantillons ont les caractéristiques adéquates à propos de la porosité et de la perméabilité. La distribution des temps de relaxation longitudinale est quasi-monomodale à 2.5 MHz. Nous connaissons avec une bonne précision les volumes poreux accessibles et nous savons que les tailles des pores sont suffisamment larges ($d_{pore} = 25 \mu m$) pour faciliter les expériences d'imbition-drainage et les interprétations. La quantité d'argile contenue par ce grès est faible.

Ech	Diam (mm)	Long (mm)	Φ (Vp;Vs) (fract.)	Φ (Vp;Vt) (fract.)	Φ (Vs;Vt) (fract.)	$K_{g,Klin}$ (mD)	ρ (g/cm3)	V_g (cm3)	V_p (cm3)	V_s (cm3)
1	37.55	50.32	23.42 %	23.20 %	24.14 %	2755	2.642	55.73	12.93	42.28
2	37.5	49.28	23.31 %	23.43 %	22.91 %	2719	2.6449	54.43	12.76	41.96
3	37.43	49.81	22.17 %	22.24 %	21.91 %	2286	2.6444	54.81	12.19	42.80
4	37.53	50.64	23.41 %	23.09 %	24.46 %	2846	2.6444	56.02	12.94	42.32
5	37.57	49.96	22.54 %	22.23 %	23.63 %	2574	2.6414	55.39	12.31	42.30
6	37.41	49.62	23.22 %	23.16 %	23.44 %	2606	2.6405	54.54	12.63	41.76
7	37.52	50.39	22.93 %	22.76 %	23.51 %	2694	2.6397	55.71	12.68	42.61
8	37.43	50.05	22.87 %	22.77 %	23.19 %	2663	2.6413	55.07	12.54	42.30
9	37.50	50.14	22.99 %	22.99 %	23.02 %	2537	2.6419	55.38	12.73	42.63
10	37.52	49.95	23.36 %	23.20 %	23.89 %	2828	2.643	55.23	12.81	42.03
11	37.52	50.13	22.47 %	22.19 %	23.43 %	2488	2.643	55.43	12.30	42.44
12	37.52	50.03	22.55 %	22.33 %	23.31 %	2367	2.6418	55.32	12.35	42.42
13										
14										
15	37.50	49.67	22.84 %	22.66 %	23.47 %	2733	2.6404	54.86	12.43	41.99
16										
17	37.5	49.81	22.48%	22.32%	23.03%	2469	2.6401	55.01	12.28	42.34
18										
19	37.53	49.9	22.70%	22.57%	23.18%	2383	2.6413	55.20	12.46	42.41
20	37.55	50.78	22.64%	21.97%	24.94%	2451	2.6429	56.23	12.35	42.21
21										
22	37.51	49.72	22.37%	22.14%	23.17%	2364	2.6434	54.94	12.16	42.21
23	37.53	49.96	22.66%	22.43%	23.45%	2575	2.6422	55.27	12.40	42.31
24	37.53	49.8	22.58%	22.39%	23.27%	2306	2.6429	55.09	12.33	42.27
25	37.54	49.98	22.51%	22.24%	23.43%	2452	2.6413	55.32	12.30	42.36
26	37.59	49.86	22.39%	22.09%	23.42%	2143	2.6407	55.33	12.22	42.38
27	37.52	50	23.12%	22.79%	24.22%	2658	2.6414	55.28	12.60	41.89
28	37.51	49.55	23.03%	22.86%	23.60%	2597	2.6425	54.76	12.52	41.84
29	37.54	49.75	23.09%	22.89%	23.74%	2635	2.6427	55.06	12.61	41.99
30	37.48	50.04	22.72%	22.57%	23.23%	2441	2.6424	55.21	12.46	42.38
31	37.55	49.97	22.45%	22.17%	23.43%	2369	2.6408	55.34	12.27	42.37
32										
33	37.56	49.87	22.58%	22.32%	23.46%	2511	2.6414	55.26	12.33	42.29
34	37.51	50.38	22.51%	22.28%	23.32%	2457	2.6429	55.67	12.40	42.69
35	37.31	50	23.03%	22.84%	23.66%	2721	2.6424	54.67	12.48	41.73

36	37.51	49.78	22.28%	21.97%	23.37%	2169	2.6425	55.01	12.08	42.15
37	37.55	49.95	22.86%	22.59%	23.78%	2648	2.6413	55.32	12.49	42.16
38	37.54	49.65	22.87%	22.68%	23.53%	2662	2.642	54.95	12.46	42.02
39	37.56	49.39	22.76%	22.63%	23.18%	2368	2.6432	54.72	12.39	42.04
40	37.6	49.57	23.24%	23.07%	23.83%	2711	2.6411	55.04	12.70	41.93
41	37.58	49.1	23.14 %	23.26 %	22.73 %	2687	2.6422	54.46	12.67	42.08
42	37.53	49.35	22.66 %	22.78 %	22.25 %	2381	2.643	54.59	12.44	42.44
43	37.35	49.91	22.42 %	22.21 %	23.13 %	2141	2.6429	54.68	12.15	42.03
44	37.59	49.79	22.60 %	22.24 %	23.81 %	2346	2.6431	55.26	12.29	42.10
45	37.54	49.67	22.42 %	22.20 %	23.17 %	2397	2.6427	54.98	12.20	42.24
46	37.48	49.7	22.82 %	22.66 %	23.37 %	2602	2.6432	54.83	12.42	42.02
47										
48	37.53	49.76	22.44 %	22.19 %	23.34 %	2342	2.6436	55.05	12.21	42.20
49	37.58	50.13	22.36 %	22.05 %	23.43 %	2447	2.6438	55.60	12.26	42.58
50	37.62	50.11	22.53 %	22.20 %	23.65 %	2589	2.6404	55.70	12.36	42.52
51	37.48	49.81	22.36 %	22.21 %	22.89 %	2096	2.6408	54.95	12.21	42.38
52	37.55	50.04	22.97 %	22.68 %	23.95 %	2660	2.6404	55.41	12.57	42.15
53	37.6	49.88	23.10 %	22.90 %	23.77 %	2675	2.6429	55.38	12.68	42.22
54	37.51	49.47	22.64 %	22.42 %	23.39 %	2414	2.6419	54.67	12.26	41.88

Table III.A.4 : Paramètres pétrophysiques des échantillons du grès Bentheimer

	Diamètre (mm)	Longueur (mm)	Φ V_p / V_t (%)	K (mD)	ρ (g/cm ³)	V_p (cm ³)	V_s (cm ³)
Moyenne	37.52	49.88	22.75	2510	2.64	12.44	42.23
Ecart-type	0.06	0.32	0.33	186	0.001	0.21	0.25
Argiles	<5%						

Table III.A.5 : Caractérisations pétrophysiques du grès de Bentheimer

B. Le choix des fluides

Après avoir sélectionné la première composante de notre système qui est la roche, donc le milieu poreux, il nous est nécessaire d'identifier les fluides (les liquides) avec lesquels nous devons saturer ce milieu poreux.

Une variété de fluides de viscosités supérieures à celle de l'eau se présentait et le choix a été porté sur les fluides suivants : la saumure, le filtrat de boue de forage et l'huile. Les viscosités ont été choisies de telle sorte que leurs rapports soient de l'ordre de 3 entre la saumure et le filtrat et de l'ordre de 10 entre le filtrat et l'huile.

1. La saumure :

La saumure est une solution aqueuse d'un sel, dans notre cas du chlorure de sodium, de forte concentration. Nous avons préparé la saumure, que nous utilisons dans nos expériences, dans le laboratoire. Elle est faite à base d'eau déminéralisée. Elle a les concentrations de 45 g/l de $NaCl$ et 5 g/l de $CaCl_2$. Cette salinité n'affecte pas beaucoup la viscosité de la saumure qui est de l'ordre de l'unité en centipoise ($\eta_{saumure} \approx 1$ cP). Sur la figure III.B.10 (SHARQAWYA et al, 2010), nous pouvons voir les variations de la viscosité en fonction de la salinité et de la température.

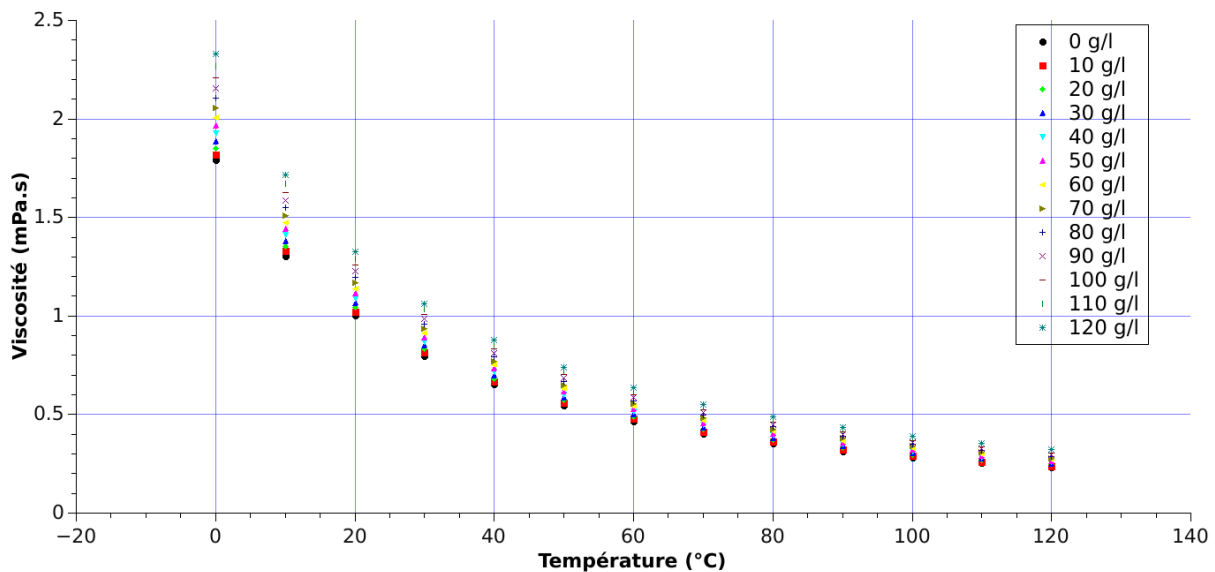


Figure III.B.10 : Viscosité de l'eau en fonction de la température et de la pression.

Les unités *SI* de ces variables sont $[m^2s^{-1}]$ pour la viscosité cinématique, $[Pa.s]$ pour la viscosité dynamique et $[kg/m^3]$ pour la masse volumique. Dans l'industrie pétrolière, les unités les plus utilisées sont celles du système *CGS* $[cSt]$ ou $[mm^2s^{-1}]$ pour la viscosité cinématique, $[cP]$ ou $[mPa.s]$ pour la viscosité dynamique et $[g/cm^3]$ pour la masse volumique.

Si nous considérons notre saumure de salinité 50 g/l, nous lisons sur la figure III.B.10 une valeur de 1.114 cP pour une température de 20 °C et une valeur de 0.891 cP pour une température de 30 °C.

Nous utilisons la saumure, dans nos processus de saturation du milieu poreux en eau, car l'eau déminéralisée ou distillée est connue pour modifier la structure argileuse dans les grès. (GRAY et al, 1966). En agissant sur les argiles, l'eau fait effondrer la perméabilité jusqu'à l'annuler.

2. L'huile de réservoir brute (l'huile) :

Ce que nous désignons dans cet ouvrage par le mot « huile brute » ou « huile » est un pétrole brut déshydraté, dégazé et désulfuré. Elle n'est pas native, donc elle est stable. Elle a donc perdu ses gaz dissous. Elle est conservée dans un bidon métallique dans les normes de l'industrie pétrolière. Sa masse volumique, notée ρ , sa viscosité dynamique, notée η , et sa viscosité cinématique, notée ν , varient en fonction de la température.

T (°C)	η (mPa.s)	ν (mm ² /s)	ρ (g/cm ³)
15	34.2	38.68	0.8841
20	25.42	28.89	0.8802
30	16.45	18.85	0.8739
40	11.52	13.30	0.8660
50	8.51	9.92	0.8587
60	6.56	7.60	0.8511
50	8.62	10.04	0.8588
40	11.71	13.49	0.8682
30	16.76	19.24	0.8712
20	24.12	28.47	0.8828

Table III.A.5 : Viscosités dynamique et cinématique et masse volumique en fonction de la température.

Un appareil permettant de mesurer la viscosité dynamique et la masse volumique a été utilisé. C'est un viscosimètre capillaire. Les valeurs de la viscosité cinématique ont été obtenues par calcul en utilisant la relation entre les deux viscosités (HATSCHEK, 1928) :

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad (9)$$

En séparant la Table III.A.5 en deux parties, une contenant les températures croissantes de 15 °C à 60 °C et l'autre les températures décroissantes de 60 °C à 20 °C, nous créons deux tables. Nous utilisons chaque table pour obtenir les valeurs des viscosités et de la masse volumique à 25 °C par interpolation. Pour cette dernière, nous avons opté pour la bibliothèque *Scipy* de *Python* (voir Annexe D) dont nous avons utilisé la fonction `scipy.interpolate.BarycentricInterpolator` (scipy.org). Cette fonction est basée sur l'interpolation barycentrique qui est une variante de l'interpolation par les polynômes de Lagrange. Nous obtenons pour la température de 25° C la table ci-dessous :

	T (°C)	ν (cSt)	η (cP)	ρ (g/cm ³)
Partie supérieure, croissante	25	22.89	20.05	0.8772
Partie inférieure, décroissante	25	23.35	20.15	0.8741

Table III.A.6 : Valeurs obtenues par interpolation barycentrique.

Nous pouvons donc conclure que cette huile a une masse volumique de $\rho = 0.8756 \text{ g/cm}^3$, une viscosité cinématique de $\nu = 23.12 \text{ cSt}$ et une viscosité dynamique de $\eta = 20.10 \text{ cP}$.

L'analyse SARA (JEWELL et al, 1972) de cette huile a révélé la composition suivante : 40.3 % en masse de saturés, 44.0 % en masse d'aromatiques, 6.7 % en masse de résines et 9.0 % en masse d'asphaltènes. Rappelons que l'appellation SARA est un acronyme formé par les initiales des mots *saturates*, *aromatics*, *resins* et *asphaltenes*. Les saturés sont composés d'alcanes et de cycloparaffines. Les aromatiques sont des hydrocarbures mono- bi- et poly-aromatiques. Les résines sont des molécules polaires avec des hétéroatomes N, O et S. Les asphaltènes sont similaires aux résines avec des masses moléculaires plus grandes et des cœurs poly-aromatiques. C'est une analyse très importante dans l'industrie pétrolière. Elle est systématiquement faite sur toutes les huiles. Il y a trois méthodes principales d'analyse SARA : la chromatographie par gravité (ASTM, 1993), la chromatographie sur couche mince (SUZUKI, 1972) et la chromatographie en phase liquide à haute performance (SUATONI, 1975).

3. Le filtrat de boue de forage (filtrat)

Le filtrat est une appellation réduite pour le filtrat de boue de forage à base d'huile. Il ne faut pas confondre, ici, l'huile au sens générique avec « l'huile » qui désigne, pour nous, le pétrole. Cette boue est ce qu'on appelle dans le vocabulaire de l'industrie pétrolière et de services OBM (*Oil Based Mud*). Elle a été fabriquée à partir de composants propriétaires. Sa masse volumique est de 0.813 g/cm^3 à 20°C et sa viscosité est rapportée dans la Table III.A.7 en fonction de la température.

T ($^\circ\text{C}$)	20	30	40	50
η (cP)	3.35	2.75	2.10	1.78

Table III.A.7 : Viscosités du filtrat de boue de forage en fonction de la température.

En utilisant la même méthode d'interpolation que pour l'huile, nous obtenons une valeur de la viscosité dynamique de 3.08 cP à 25°C .

Enfin, l'huile et le filtrat ont été choisis sur la base d'un contraste de viscosité d'une décade dans les conditions de l'expérience.

C. Protocole expérimental :

1. RMN bas champ

a) Description du banc expérimental

La Figure III.C.1 représente le dispositif expérimental complet que nous avons réalisé. On décrira ci-dessous les différents éléments représentés sur cette figure.



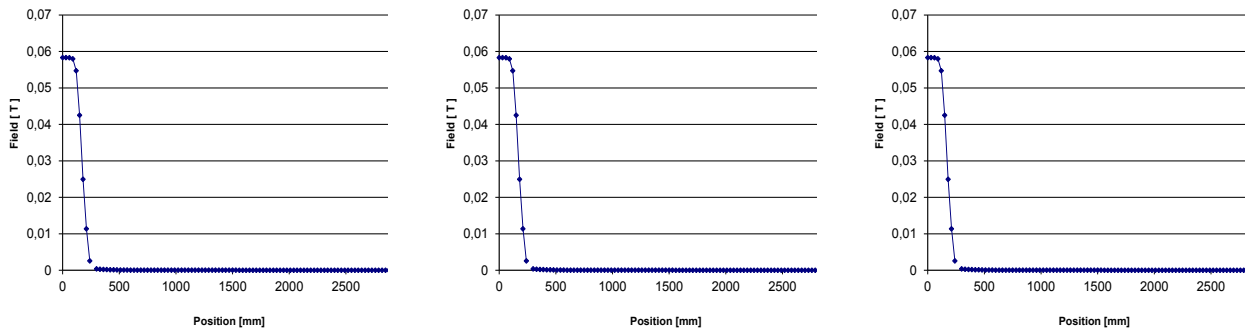
Figure III.C.1 : Le dispositif expérimental dans son ensemble

i. Le spectromètre RMN bas champ utilisé:

Le spectromètre RMN bas champ utilisé pour faire de la relaxation magnétique est désigné par le numéro (1) sur la figure III.C.1. C'est le principal appareil expérimental utilisé dans notre étude. Celui-ci est un *MARAN DRX* fabriqué par *Oxford Instruments*. Sa fréquence d'utilisation est 2.5 MHz. Il est composé de deux aimants permanents qui nous permettent d'avoir le champ magnétique constant de 58.72 mT, de deux plaques de gradient de champ magnétique entre les aimants et la sonde de mesure qui est une bobine de signal radio-fréquence (RF).

Le champ magnétique permanent est orienté suivant l'axe z, définissant le repère du laboratoire (de l'appareil) qui est ici horizontal et orienté de gauche à droite. Il est l'axe des aimants et des plaques de gradient de champ magnétique. L'axe y dans ce même repère est orienté de bas en haut. Il est donc perpendiculaire à l'horizontale. Il est l'axe de la sonde des impulsions RF. L'axe x est donc "entrant" et orienté d'avant en l'arrière. Le champ magnétique dû aux aimants permanents s'atténue à l'extérieur de l'appareil dans les trois directions comme peuvent le montrer les figures II.C.2 a, b et c. il s'atténue dans une sphère de rayon 50 cm. Ceci est en accord avec la modélisation des lignes de champ de 0.5 G ($5 \cdot 10^{-5}$ T). Cette dernière valeur correspond au champ magnétique terrestre (0,5 Gauss). Nous présentons ci-dessous les cartes de champ magnétique induits par l'aimant permanent afin de positionner les diverses pompes et différents capteurs métalliques qui

seront utilisés dans nos expériences de *RMN* à température et pression variables. Ces pompes doivent être placées à proximité de la sonde mais suffisamment éloignées pour ne pas perturber le champ magnétique et les mesures.

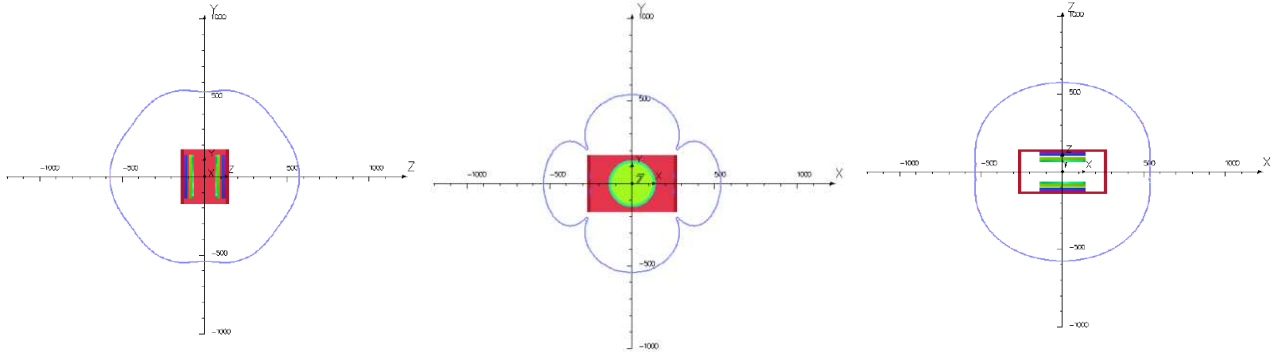


(a) champ magnétique suivant l'axe des x .

(b) champ magnétique suivant l'axe des y .

(c) champ magnétique suivant l'axe des z .

Figure II.C.2 : Variation du champ magnétique en fonction de la distance par rapport au centre du relaxomètre.



(a) vue d'en face

(a) vue de côté

(c) vue d'au-dessus

Figure II.C.3 : Carte des lignes de champ de 0.5 G ($5 \cdot 10^{-5}$ T)

Au sujet du gradient de champ magnétique, nous disposons de deux bouchons démontables à l'extérieur de l'appareil. Ils sont désignés par le fabricant par les mots *STATIC* et *NORMAL*. Certaines de leurs caractéristiques sont rassemblées dans la table III.C.1.

	STATIC	NORMAL
Valeur max du gradient (G/cm)	96.0	51.7
Shield	Non	Oui

Table III.C.1 : Propriétés des bouchons de gradient.

ii. Le PC de contrôle :

Le PC de contrôle, désigné par le numéro (3) sur la figure III.C.1, est utilisé comme interface au programmeur de *pulses* et comme interface d'affichage des données. Le spectromètre *DRX* com-

munique avec le *PC* via un câble *Ethernet*. Ce câble sert aussi bien à charger les instructions au programmeur qu'à lire les données acquises.

iii. *L'armoire de contrôle :*

C'est le programmeur qui contrôle la succession d'opérations (*pulses RF*, impulsions de gradient de champ magnétique et acquisition) durant une expérience *RMN*. Les tâches sont exécutées par le biais de lignes de commande sur le logiciel *RiNMR*.

C'est l'armoire désignée par le numéro (2). Elle contient le module de contrôle et l'amplificateur de gradient, de marque *Techron*, en bas et l'unité *RF* juste au-dessus de ce dernier. Les boutons vert et rouge correspondent aux boutons d'allumage et d'arrêt du spectromètre. Cette même armoire contient également le synthétiseur de fréquence et les transmetteurs de signal *RF*.

Le synthétiseur de fréquence génère une onde sinusoïdale à la fréquence $SF+OI$ qui est amplifiée par les transmetteurs de signal *RF*. L'unité *RF* génère les *pulses RF* dont nous pouvons moduler les amplitudes et les phases.

iv. *La hotte :*

Nous entrevoyons sur la figure III.C.1, à l'endroit désigné par le numéro (5), à travers la vitre de la hotte des cellules de type Hassler que nous utilisons pour saturer nos échantillons de grès de Bentheimer.

v. *Le moteur du dispositif ErgoTech :*

C'est le caisson désigné par le numéro (4). Il fait partie du dispositif livré par la compagnie *ErgoTech*.

b) Séquences de base :

Nous allons brièvement présenter dans cette partie les séquences *RMN* de bases que nous avons utilisées. Bien que ces séquences soient bien connues des utilisateurs de *RMN*, il est important de montrer leur spécificité dans le domaine pétrolier. De plus, il y a des procédures de réglages et d'utilisation de ces séquences avec les échantillons choisis qu'il est important de rappeler.

i. *FID :*

Le signal *RMN* est mesuré dans le domaine du temps comme une force électromotrice décroissante et oscillante induite par l'aimantation en précession libre. Ce qui est connu sous l'appellation *FID* (*free induction decay*) (ABRAGAM, 1961).

Par transformée de Fourier, ce même signal peut être représenté dans le domaine de la fréquence. Le résultat de la partie réelle du domaine est une lorentzienne de largeur à mi-hauteur $1/(\pi T_2^*)$. La lorentzienne doit être centrée sur la fréquence de résonance.

La séquence permettant d'acquérir la *FID* porte le même nom. Elle est composée d'un pulse $\pi/2$ qui projette l'aimantation dans le plan transverse de mesure (*xy*).

ii. *Relaxation longitudinale :*

L'effet du *pulse RF* de résonance est de perturber le système des spins de son état d'équilibre thermique. Cet équilibre sera rétabli, après l'arrêt des impulsions *RF*, par un processus connu sous

le nom de la relaxation spin-réseau. Comme le nom l'indique, le processus implique un échange d'énergie entre le système des spins et le réservoir thermique l'entourant, connu par « réseau », avec lequel il est en équilibre. L'équilibre est caractérisé par un état de polarisation avec l'aimantation M_0 orientée le long du champ magnétique longitudinal B_0 . Le rétablissement de cet équilibre est également appelé relaxation longitudinale. La description phénoménologique de ce processus est donnée par l'équation différentielle suivante :

$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{M_z - M_0}{T_1} \quad (10)$$

avec la solution

$$M_z(t) = M_\infty + (M_z(0) - M_\infty)\exp(-t/T_1) \quad (11)$$

T_1 est connu sous le nom de temps de relaxation spin-réseau ou temps de relaxation longitudinale. (GORTER, 1942; BLOCH, 1945; PURCELL, 1946; ABRAGAM, 1961; WOLF, 1979; LENK, 1986; SLICHTER, 1996 ; COWAN, 2005; KOWALEWSKI, 2006)

C'est, donc, l'aimantation $M_z(t)$ que nous mesurons directement sur l'appareil. La séquence permettant d'effectuer cette acquisition est appelée inversion-récupération (VOLD et al, 1968). Cette séquence est constituée d'un pulse π et d'un pulse $\pi/2$ d'acquisition appliqué après le temps d'évolution t_i . Nous utilisons cette séquence au lieu de celle de la polarisation car notre appareil est à champ permanent.

Dans le cas de la séquence de polarisation, l'aimantation s'écrit sous la forme

$$M_z(t) = M_\infty(1 - \exp(-t/T_1)) \quad (12)$$

car l'aimantation initiale est donnée par la valeur

$$M_z(0) = 0. \quad (13)$$

Dans notre cas, celui de la séquence d'inversion-récupération, l'aimantation s'écrit

$$M_z(t) = M_\infty(1 - 2\exp(-t/T_1)) \quad (14)$$

car l'aimantation initiale est donnée par la valeur

$$M_z(0) = -M_0. \quad (15)$$

iii. *Relaxation transversale:*

La relaxation transversale, caractérisée par la constante du temps T_2 , est le processus où les spins nucléaires parviennent à l'équilibre entre eux. Le processus est également connu sous le nom de relaxation transverse. Bien que l'échange d'énergie indirect via le réseau puisse jouer un rôle, des processus additionnels directs sont aussi responsables. Ceci nous ramène au résultat $T_2 < T_1$. L'aimantation transversale correspond à un état de cohérence de phase entre les états des spins nucléaires. Ceci signifie que la relaxation transversale, contrairement à la relaxation longitudinale, est sensible aux termes d'interaction qui déphasent les spins nucléaires entre eux.

La description phénoménologique de la relaxation transversale s'écrit sous la forme de l'équation différentielle suivante :

$$\frac{dM_{x,y}}{dt} = -\frac{M_{x,y}}{T_2} \quad (16)$$

avec la solution

$$M_{x,y}(t) = M_{x,y}(0)\exp(-t/T_2). \quad (17)$$

Il est important de préciser que la description exponentielle s'applique dans le cas où les termes d'interaction responsables de la relaxation transversale sont faibles. Ceci est le régime de la théorie de Bloembergen, Purcell et Pound (BPP) (BLOEMBERGEN et al, 1948). C'est une approche qui fonctionne pour les spins résidant sur des molécules à l'état liquide.

Dans ce cas-ci aussi c'est l'aimantation $M_{x,y}(t)$ que nous mesurons directement sur l'appareil. La séquence nous permettant de le faire est la séquence appelée « CPMG. » (CARR et PURCELL, 1954 ; MEIBOOM et GILL, 1958). Elle est constituée d'une *pulse* $\pi/2$ suivi d'une série de *pulses* π .

iv. Coefficient de diffusion :

La viscosité et la diffusion font partie du phénomène plus général du transport dans les fluides (gaz et liquides). La viscosité est liée au transport de la quantité de mouvement et reflète le mouvement des fluides et celui des particules dans un fluide sous l'influence de forces externes (par exemple le cisaillement ou les forces de gravité). Cependant, la migration moléculaire peut être même observée sans la présence de forces externes. Ceci ressort du mouvement Brownien, c'est-à-dire le déplacement statistique des atomes ou des molécules. Nous n'allons pas, dans la suite, entrer dans les détails des principes de base du mouvement Brownien ou deux de ses grandes catégories, la diffusion et l'auto-diffusion (EINSTEIN, 1905 ; KUBO et al, 1991).

Dans les systèmes qui ne sont pas dans leur état d'équilibre, les gradients de concentration sont à l'origine de flux de particules qui peuvent être observés microscopiquement. Selon la 1^{ère} loi de Fick (FICK, 1855), une détermination du coefficient de diffusion d'une certaine espèce de molécules peut être basée sur les mesures de la densité du flux et des gradients de la concentration ou bien sur les mesures de la distribution des particules à différents moments. Les concentrations moléculaires peuvent être déterminées par des méthodes chimiques et physiques, car plusieurs propriétés telles la masse, l'indice de réfraction, la biréfringence, la radioactivité, l'absorption spectrale et la transmittance dépendent de la composition du système. Par conséquent, une large variété de techniques expérimentales a été développée pour déterminer le coefficient de diffusion.

Comme alternative aux techniques de traçage, il existe plusieurs méthodes qui permettent une observation directe du chemin de diffusion, c'est-à-dire le déplacement quadratique moyen de la marche aléatoire des molécules qui diffusent. En se basant sur l'équation d'Einstein, le coefficient de diffusion de la diffusion moléculaire peut être calculé au moyen du déplacement quadratique moyen des particules dans un temps de diffusion donné. Toutefois, les déplacements des molécules doivent être largement plus grands que la longueur moyenne des étapes élémentaires de la diffusion. La technique de gradient de champ pulsé *PFG* (*pulsed field gradient*) de la *RMN* est la méthode qui donne une mesure directe des déplacements moléculaires sur de telles distances (STEJSKAL et TANNER, 1965 ; TANNER et STEJSKAL, 1968 ; CALLAGHAN, 1984).

Le principe de la mesure de la diffusivité moléculaire en utilisant la méthode *PFG* est le fait que la position spatiale de chaque spin, donc de chaque molécule, est marquée par sa fréquence de Larmor spécifique dans un champ magnétique spatialement inhomogène. Puisque la fréquence de Larmor des spins qui précessent est directement proportionnelle à la densité effective du flux magnétique à la position d'un spin donné, un gradient de champ magnétique sur le volume sondé résultera

dans une variation de la fréquence de Larmor et marquera la position de chaque moment magnétique en fonction du gradient de champ magnétique.

$$B(z) = B_0 + \vec{g} \cdot \vec{z} \quad (18)$$

$$\omega(z) = \gamma B(z) \quad (19)$$

Expérimentalement, durant la séquence de *pulse* RF utilisée pour créer un écho de spin (comme la séquence d'écho de Hahn ou la séquence d'écho stimulé), les impulsions de gradient de champ magnétique sont activées pendant une courte durée (typiquement jusqu'à quelques millisecondes). La séquence est choisie de telle sorte que la variation de la fréquence de Larmor due à une impulsion de gradient de champ magnétique est exactement compensée par une impulsion de gradient de champ magnétique si les spins n'ont pas changé de position durant l'intervalle de temps séparant les deux impulsions de gradient. Néanmoins, si les spins se sont déplacés, une variation nette de la fréquence de Larmor subsistera après que tous les pulses RF et impulsions de gradient de champ magnétique sont appliqués.

Par conséquent, la diffusion des spins résultera dans une atténuation mesurable du signal *RMN*. L'effet est proportionnel à l'intensité des impulsions du gradient de champ magnétique, g , de la durée, δ , du temps de diffusion (temps séparant deux impulsions de gradient successives), Δ , et du coefficient d'auto-diffusion des molécules, D (STEJSKAL et TANNER, 1965).

$$A(g) = A(0)\exp(-\gamma^2 g^2 \delta^2 D(\Delta - \delta/3)) \quad (20)$$

L'atténuation de l'écho de spin, $A(g)/A(0)$, est le rapport des amplitudes des échos de spin avec et sans application d'impulsion de gradient de champ magnétique, $A(g)$ et $A(0)$ respectivement. Dans ce sens, toute atténuation additionnelle due aux processus de relaxation durant le temps de diffusion sera annulée. Durant une expérience *PFGE*, l'amplitude de l'écho de spin est mesurée comme une fonction de la surface de l'impulsion de gradient de champ magnétique, $g \times \delta$, à un temps de diffusion donné (TANNER et STEJSKAL, 1968 ; KARLICEK et al, 1980 ; COTTS et al, 1989 ; LATOUR et al, 1993).

La séquence nous permettant d'acquérir cette atténuation, $A(g)$, est appelé *DIFFTRIG* sur *RiNMR*. Cette séquence, comme nous l'avons expliqué, est sensible au temps de diffusion, Δ (quelques millisecondes), qui doit être petit devant le temps de relaxation longitudinale, T_1 , et à la durée de l'impulsion du gradient de champ magnétique, δ , qui doit être petit devant le temps de diffusion.

c) La sonde *RMN*:

La sonde consiste en une bobine utilisée pour émettre le signal radio-fréquence et pour acquérir la réponse *RMN*. Elle est située au centre de l'appareil avec une ouverture de 8cm dans laquelle nous insérons le porte-échantillon en verre de 5cm de diamètre.

d) Réglages préalables :

Nous effectuons systématiquement ces opérations après chaque introduction de l'échantillon dans la sonde de mesure et avant de lancer une acquisition quelconque. C'est une remise à zéro du système d'acquisition. Les commandes que nous avons utilisées pour opérer ces réglages sont des séquences embarquées par le constructeur et propres au logiciel d'acquisition.

Nous les citons selon l'ordre de leur utilisation.

i. Réglage du « wobbling » :

Quelques spectromètres et particulièrement ceux qui sont utilisés pour analyser les carottes et échantillons de roche ont un outil de réglage connu sous le nom de *wobble box* ou *wobbling*. Il permet à l'utilisateur de régler la sonde de radio-fréquences (*RF*). Le *wobbling* oscille dans un intervalle de fréquences, autour d'une valeur spécifiée, et enregistre la réponse de la sonde *RF*.

La capacité de réglage *C* peut être variée jusqu'à ce que la fréquence de résonance de la sonde coïncide avec celle de l'aimant. Le réglage se fait manuellement avec le bouton rotatif situé derrière la sonde.

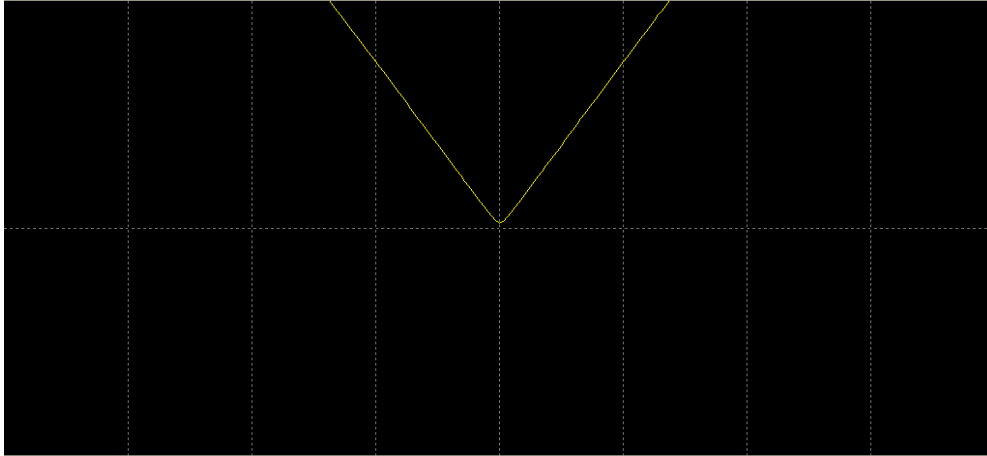


Figure III.C.4: résultat du réglage du wobbling

ii. Réglage de l'offset :

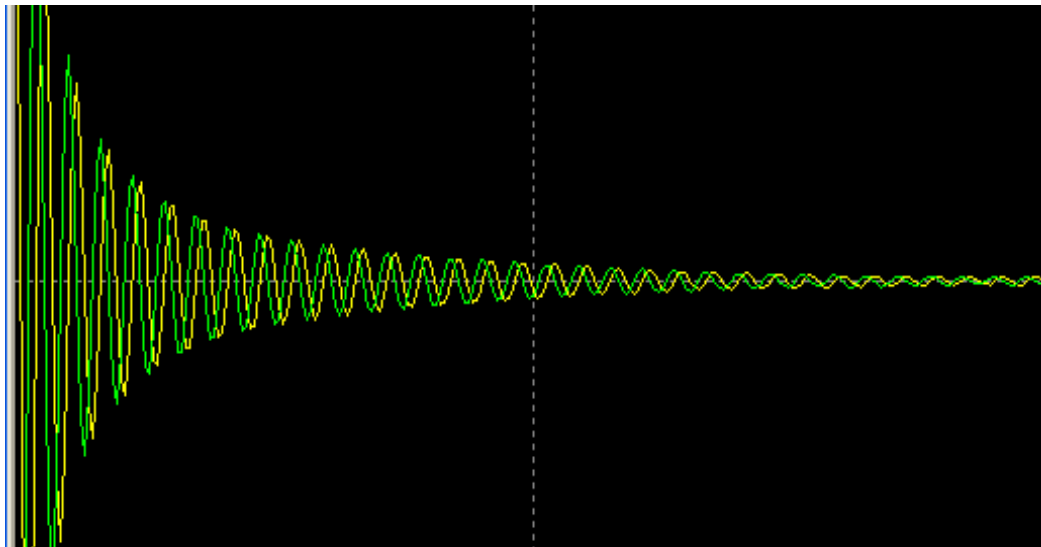


Figure III.C.5: FID avec un offset non ajusté

L'offset est le décalage dans la fréquence de résonance qui se produit dans tout appareil de mesure *RMN*. La fréquence idéale de l'appareil est 2.5MHz, appelé *SF* sur le logiciel d'acquisition *RiNMR* fourni par *Oxford Instruments*. Toutefois, nous ne pouvons travailler qu'à une fréquence de $SF + O1$ où *O1* est l'offset corrigé dans le logiciel *RiNMR*. *O1* est de l'ordre de 50kHz. La mesure *FID* (*free induction decay*) est la seule qui nous permette de régler cet offset.

Cela se fait en ajustant la *FID* hors résonance comme peut le montrer la figure III.C.5 avec la commande *SETO1* embarquée sur *RiNMR*.

Nous rappelons que la *FID* consiste en deux *pulses*, un de rotation de l'aimantation d'un angle $\pi/2$, donc de l'axe z au plan (xy) , et l'autre d'acquisition sur le plan (xy) . Le cycle de phases de ces deux pulses sont :

$$\begin{cases} \phi_1 = 0213 \\ \phi_2 = 0213 \end{cases}$$

Les chiffres 0, 1, 2, 3 correspondent aux axes $+x$, $+y$, $-x$, $-y$ dans le plan (xy) .

iii. Réglage du temps d'application du pulse $\pi/2$:

Soit t_{90} le temps d'application du *pulse* radio-fréquence appelé $\pi/2$ ou 90° de fréquence ω_{rf} . Le produit de ce dernier avec le précédent est égal à l'angle $\pi/2$ (90°) qui est défini par la relation:

$$t_{90} \cdot \omega_{rf} = \frac{\pi}{2} \quad (21)$$

t_{90} est donc le temps nécessaire pour que l'aimantation résultant effectue une rotation de 90° et passe de l'axe de précession z au plan d'observation (xy) .

Nous l'ajustons avec une séquence appelée *TRN90T* en modifiant les valeurs de t_{90} en vol pour que le signal ressemble le plus à un signal carré. En théorie, ce signal doit être carré avec une partie nulle et une autre maximale alternant les signes. En pratique, la partie devant être nulle ne l'est jamais. C'est pour cela que nous devons observer les parties réelle et imaginaire du signal jusqu'à ce qu'elles se juxtaposent. Il est possible que cela soit observable pour différentes valeurs de t_{90} . Dans ce cas, nous prenons le temps le plus court.

Sur la figure III.C.6, nous observons une optimisation réalisée du temps t_{90} .

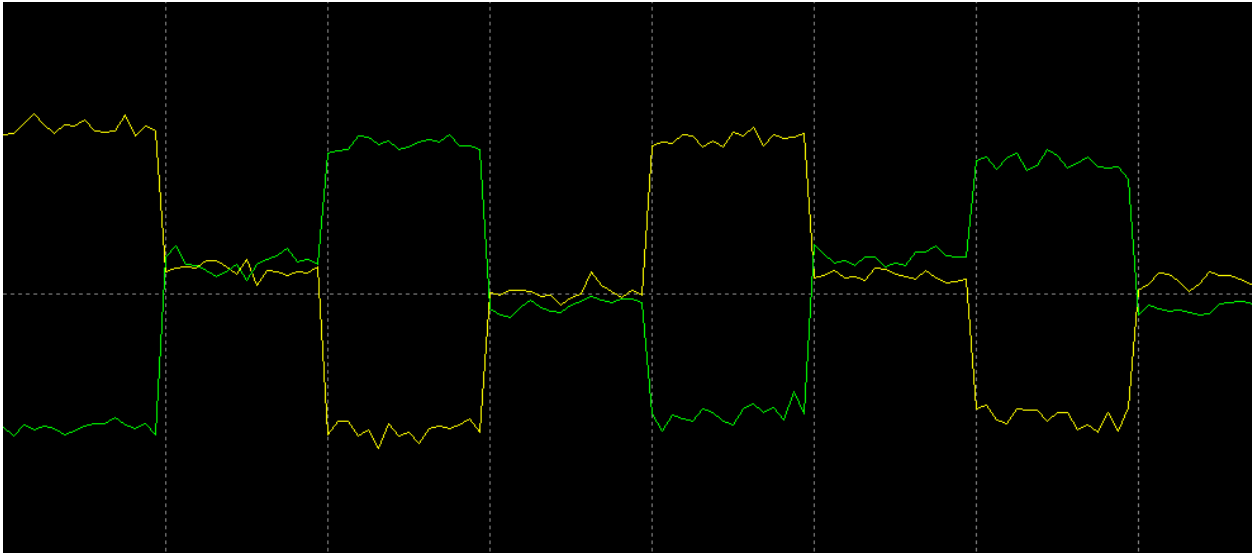


Figure III.C.6 : Séquence permettant d'optimiser le temps t_{90}

iv. Réglage du temps d'application du pulse π :

Si nous posons cette fois-ci t_{180} le temps d'application du *pulse* radio-fréquence appelé π ou 180° de fréquence ω_{rf} , alors le produit de ces deux paramètres est égal à l'angle π (180°) :

$$t_{180} \cdot \omega_{rf} = \pi. \quad (22)$$

Avec la séquence *TRN180T*, du logiciel *RiNMR*, nous cherchons à minimiser le signal en variant la valeur de t_{180} . Notons qu'en général on a $t_{180} \neq 2 t_{90}$.

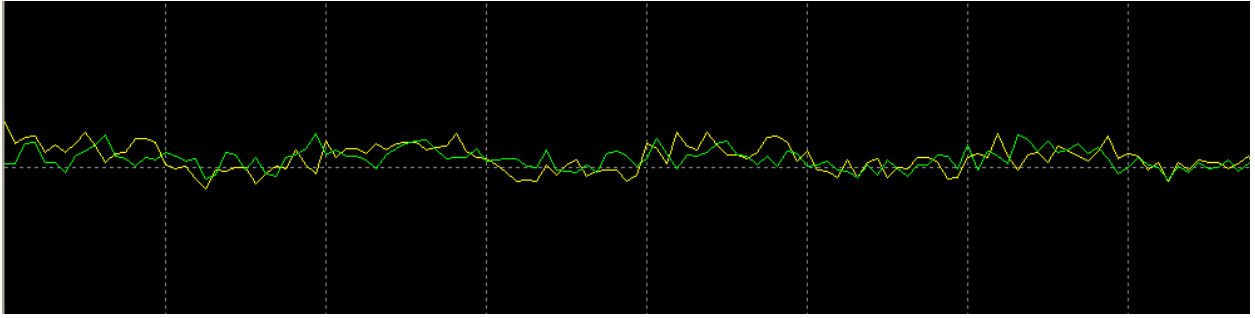


Figure III.C.7 : Séquence permettant d'optimiser le temps t_{180}

v. Réglage de la position verticale :

Ce n'est pas un réglage de l'appareil en soi. Nous intervenons manuellement sur la position verticale de l'échantillon en réglant la hauteur du porte-échantillons. Néanmoins, nous avons besoin d'une séquence pour nous assurer du centrage. Pour cela, nous utilisons la séquence *PROFTRIG*. Après la transformée de Fourier du signal acquis, nous obtenons un profil d'aimantation *1D* de notre échantillon (voir figure III.C.8). Le haut de notre échantillon correspond à la droite de la figure.

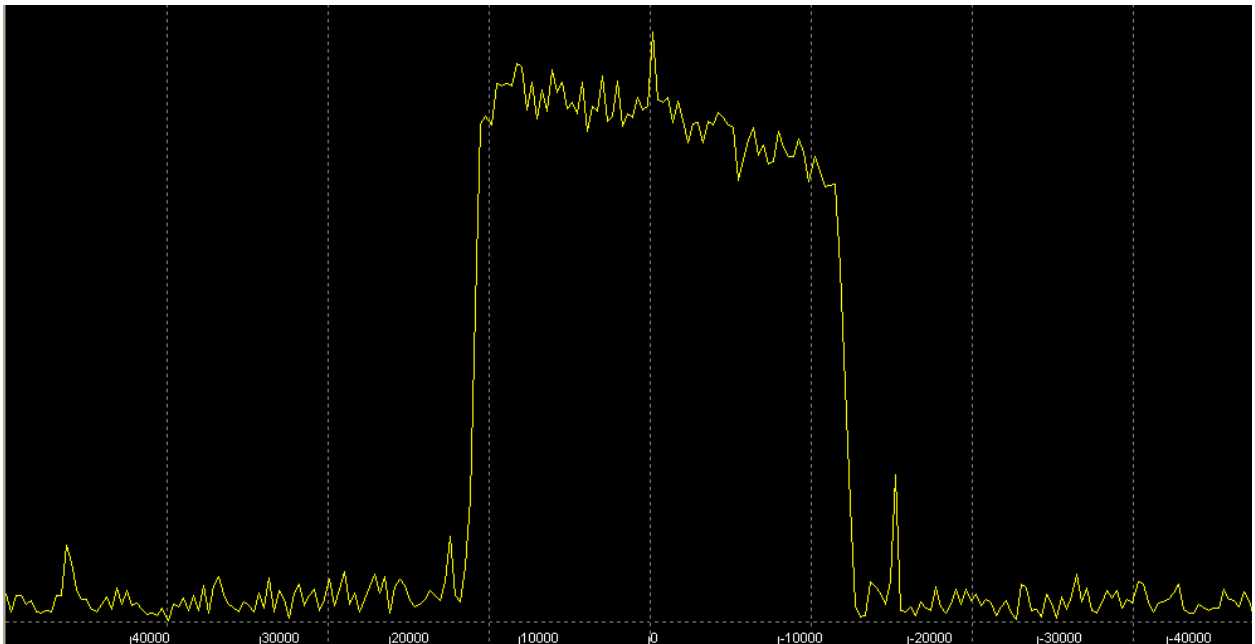


Figure III.C.8 : Profil d'un échantillon lors du réglage de la position verticale

vi. Nécessité de réglage de l'homogénéité du champ magnétique :

Après une longue sollicitation des bobines de gradient de champ, le champ magnétique permanent peut être affecté et son homogénéité dérégulée. Afin de régler cette dernière, nous effectuons ce que nous appelons le réglage des *shims*. Ces derniers sont constitués de *shims* mécaniques, reliés aux bobines de gradient de champ, et de *shims* électroniques constitués de potentiomètres. Notre méthode de réglage consiste à commencer par les *shims* mécaniques. Nous modifions l'off-set pour

que système se mette hors résonance. Avec une clé en béryllium, nous tournons les boulons jusqu'à ce que l'enveloppe du signal de la *FID* (figure III.C.5) s'annule au temps le plus long.

Le réglage des potentiomètres est fait en visualisant la transformée de Fourier de la *FID* jusqu'à ce que nous obtenons une largeur à mi-hauteur $1/(\pi T_2^*)$ inférieure à 100ppm suivant les consignes du constructeur.

Grâce à la maîtrise de ces réglages des économies sont réalisées sur les plans financiers et dans le temps.

e) L'acquisition et la mesure :

Après avoir cité cette série de réglages nécessaires, nous tenons à préciser que mis à part le réglage du *wobbling*, tous les autres nécessitent la présence d'un échantillon à l'intérieur de la sonde.

i. L'échantillon

Nous séparons nos échantillons en deux catégories. La première est ce que nous appelons les fluides (liquides) en volume ou en *bulk*. La seconde est ce que nous désignons par l'appellation de fluides en confinement. Le fluide, c'est-à-dire le liquide, est confiné dans le milieu poreux de l'échantillon de roche.

a. Le fluide en volume :

Dans ce cas-ci, le fluide est contenu dans un flacon fermé. Nous ne cherchons pas à reproduire les volumes poreux. C'est pour cette raison d'ailleurs qu'il y a lieu de modifier certains paramètres de l'acquisition. Si nous posons N_s le nombre d'acquisitions, N_p le nombre de protons dans le fluide et I/B le rapport du signal sur le bruit de la réponse *RMN*, nous pouvons écrire :

$$I/B \propto \sqrt{N_s N_p} \quad (23)$$

Ceci nous permet de diminuer N_s et ainsi la durée totale de l'acquisition. Cette dernière est linéairement proportionnelle à N_s . Cependant, il faut prendre en compte un autre paramètre qui est le gain du récepteur, appelé *RG* (*receiver gain*). Le signal *RMN* peut facilement saturer le récepteur de l'instrument dans le cas d'un fluide en volume.

Nous avons utilisé le même procédé pour toutes les mesures *RMN* que nous avons effectuées sur des fluides en volume. Nous avons utilisé le même type de flacon. Nous essayons de ne pas dépasser le volume de 30 cm³. La préparation est donc très simple. Dans le cas de l'huile brute ou du filtrat de boue de forage, nous avons agité les flacons de stockage de ces fluides avant d'en verser dans les flacons à introduire dans la sonde.

Ce dernier flacon peut être mis dans le porte-échantillon en verre fourni par le fabricant et introduit dans la sonde de mesure.

b. Le fluide en confinement :

Nous parlons de confinement lorsque le fluide est confiné dans le milieu poreux. Autrement dit lorsque nous saturons les pores d'un échantillon de roche avec ce même fluide.

Pour saturer un échantillon, nous devons suivre ce protocole. L'échantillon est retiré de l'étuve maintenue à 50 C. Il est transporté dans notre salle dans un dessiccateur qui empêche les vapeurs d'eau de s'introduire dans les pores de l'échantillon. Il est ensuite pesé et la masse est notée m_{sec} . Cet échantillon est ensuite inséré dans une gaine en viton. Il est piégé avec deux grilles de chaque côté.

Cette gaine est introduite dans une cellule de type Hassler. Elle est sertie par une pression radiale d'au moins 20 bar.

Le vide est réalisé dans l'échantillon de roche grâce à une pompe adaptée. Bien que nos échantillons de grès de Bentheimer soient perméables et poreux, cette étape nécessite quelques heures. Pour gagner du temps, nous nous arrangeons pour lancer cette opération la nuit.

Après le vide, nous injectons le fluide avec une pompe qui nous permet d'imposer le débit. Nous balayons et faisons circuler au moins trois fois le volume poreux pour nous assurer de balayer toute poche d'air piégée dans notre circuit comprenant l'échantillon.

L'injection s'effectue à travers les diffuseurs de la cellule. Une saturation préalable des tubes inférieurs est opérée car l'injection se fait par le bas vers le haut pour ne pas dépendre de la gravité.

Un test appelé P/Z est effectué après le balayage. Il permet de vérifier si des bulles d'air ne se sont pas piégées lors du balayage de l'échantillon par le fluide. Ce test s'effectue en deux étapes. Nous injectons le fluide dans la cellule en fermant la sortie, donc en imposant une pression sur celui-ci puis nous fermons l'entrée. La pression imposée est de l'ordre de 20 bar. La seconde étape est l'ouverture de la sortie et la mesure de la hauteur d'eau éjectée.

À 25 °C, la compressibilité β de l'eau par exemple est autour de $4.52 \cdot 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$ suivant la relation :

$$\beta = \frac{-1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (24)$$

Soient les deux états suivants 1 et 2 avec ces paramètres (V_1, P_1) et (V_2, P_2) . Et en supposant β constant entre ces deux états, nous obtenons :

$$\frac{V_2}{V_1} = \exp(\beta(P_1 - P_2)) \quad (25)$$

Sachant que $P_1=20 \text{ bar}$ ($2 \cdot 10^6 \text{ Pa}$), $P_2=1 \text{ bar}$ (10^5 Pa) et $\beta=4.52 \cdot 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$, nous obtenons

$$\frac{V_2}{V_1} = 1.001 \quad (26)$$

Nous mentionnons la précision pour souligner l'invariance du volume d'eau en fonction de la pression imposée.

Lors de l'ouverture de la sortie, la hauteur d'eau que nous mesurons est due à la présence de poche d'air, de bulles et non à la compressibilité du fluide.

Après la saturation de l'échantillon de roche, celui-ci est précautionneusement retiré de la cellule ensuite de la gaine. Nous le nettoyons avec un papier approprié pour éliminer le fluide à la surface de l'échantillon. Nous le pesons dans les mêmes conditions qu'avant la saturation. Sa masse sera notée m_{sat} . A partir de cette masse et de la masse de l'échantillon à sec, m_{sec} , nous pouvons vérifier l'état de la saturation en utilisant la masse volumique du fluide saturant :

$$V_{sat} = (m_{sat} - m_{sec}) / \rho_{fluide} \quad (27)$$

La dernière étape dans la préparation de ce type d'échantillon est le recouvrement de celui-ci par un film pour éviter toute dé-saturation et tout contact avec l'air ambiant.

Maintenant que l'échantillon de roche est proprement saturé et enveloppé, il peut être mis dans le porte-échantillon et introduit dans la sonde de mesure RMN.

ii. La mesure :

Après la préparation de l'échantillon, nous procédons aux réglages de l'appareil et des paramètres avec ce dernier dans la sonde.

Sans revenir dans le détail des réglages, notons juste l'utilisation du temps de relaxation longitudinale de l'eau en volume pour le réglage de l'offset, donc pour la mesure *FID*. Nous le faisons de façon systématique car le temps d'acquisition de celle-ci n'est pas élevé. Si nous posons ce temps de relaxation égal à 3 s nous aurons un temps *RD* (*repeat delay*) estimé à 17 s. Nous pouvons définir *RD* comme étant le temps séparant deux acquisitions successives. Il est égal à la durée de tous les *pulses* et impulsions à laquelle nous ajoutons $5T_1$.

Toutefois, nous distinguons le temps de la mesure du temps d'acquisition. Le premier est le temps que nécessite une mesure dans son intégralité, du moment de son lancement à l'instant de la sauvegarde de la dernière donnée. Le second est le temps que nous récupérons avec les données.

Comme nous l'avions mentionné, le nombre d'acquisition N_s diffère en fonction de la nature de l'échantillon. Si ce dernier est un fluide en volume nous nous contentons d'une valeur de $N_s = 4$. Ce qui nous fait une mesure d'une durée de 68 s. S'il est un fluide en confinement nous prenons une valeur de $N_s = 16$ et une durée de la mesure de 272 s.

Après cette première mesure *FID*, pour le réglage de l'offset, et les autres réglages, une seconde mesure *FID* est effectuée ainsi qu'une vérification des durées des *pulses* $\pi/2$ et π .

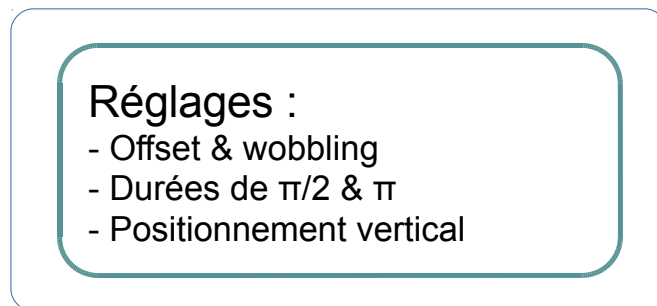


Figure III.C.9 : 1e étape de la mesure, réglages préalables

Lorsque l'étape des réglages est terminée, nous procédons à une mesure-test. Dans le cas de la mesure du temps de relaxation transversale T_2 , nous utilisons la séquence dénommée *CPMG* (*Carr-Purcell-Meiboom-Gill*). Pour cela, nous effectuons une estimation de ses paramètres. Si nous connaissions le temps de relaxation $T_{2,max}$, nous aurions pu estimer le temps de l'acquisition de la décroissance de l'aimantation à un peu plus de $5T_{2,max}$.

Ces paramètres sont le nombre d'échos $N_{éch}$ et le demi-temps inter-échos τ . Par défaut, nous sélectionnons pour cette séquence la sauvegarde d'un point par écho. Le nombre de points acquis est égal à $N_{éch} + 1$. Le temps d'acquisition est égal à $2\tau N_{éch}$. Comme nous ne pouvons avoir le temps $t=0$, l'aimantation décroît d'un temps t proche de zéro au temps $2\tau N_{éch}$.

Dans le cas où nous ignorons s'il y a un seul temps de relaxation T_2 ou une distribution de celui-ci, nous faisons une estimation du $T_{2,max}$ en fonction de l'échantillon. Si c'est un fluide en volume et s'il est visqueux nous divisons le temps de relaxation de l'eau par la valeur de la viscosité de ce fluide. S'il est en confinement, nous majorons la valeur de ce temps de relaxation par l'unité en secondes.

L'autre paramètre à prendre en compte lors de la fixation du *RD*, est le temps de relaxation T_1 . Dans le cas d'un fluide en volume nous le supposons égal au temps de relaxation T_2 . Dans le cas d'un fluide en confinement, nous prenons $T_1 = 1.5T_2$.

Après cette estimation des paramètres de la séquence *CPMG*, nous effectuons une mesure de la décroissance de l'aimantation en fonction du temps. Le nombre d'acquisitions et le gain du récepteur, appelés également N_s et RG dans ce cas-ci, sont fonctions également de la nature de l'échantillon. Pour le gain, nous avons fixé ses valeurs à 30 dans le cas d'un fluide en volume et à 60 dans le cas d'un fluide en confinement. Le nombre d'accumulations N_s est généralement pris de telle façon à être le plus petit possible. Nous prenons $N_s = 8$ pour les fluides en volume et $N_s = 32$ ou 64 pour le fluide en confinement.

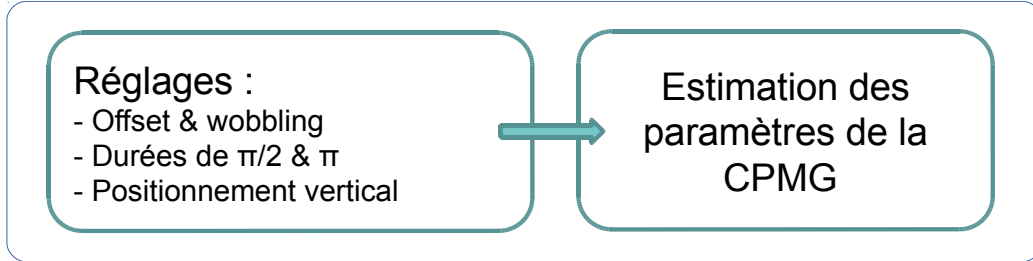


Figure III.C.10: 2e étape, estimation des paramètres de la séquence *CPMG*

Parfois, lorsque le T_2 estimé est très court, nous pouvons le voir sur la courbe d'acquisition qui est loin d'atteindre zéro. Nous pouvons l'arrêter en vol, corriger nos estimations et la relancer. D'autres fois, à la fin des accumulations, la courbe d'aimantation montre une décroissance rapide donc un temps pour laquelle elle s'annule plus court.

Pour pouvoir vérifier nos paramètres, nous effectuons une inversion Laplace à une dimension (voir III.B.3). De cette inversion, nous obtenons la distribution des temps de relaxation $f(T_2)$. Dans notre correction des paramètres nous prenons la valeur du T_2 le plus grand pour lequel $f(T_2)$ est grand également.

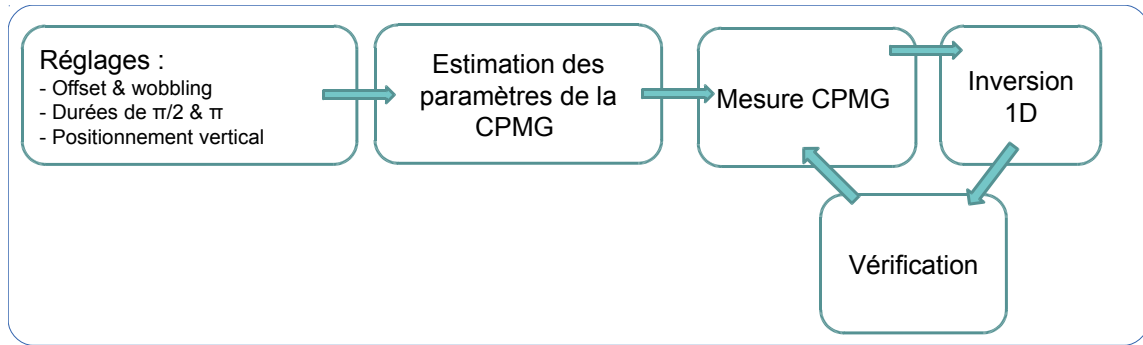


Figure III.C.11: Dernière étape, mesure et vérification

La raison pour laquelle nous optons pour la mesure du temps de relaxation T_2 au lieu du temps de relaxation T_1 , est la durée courte de la séquence *CPMG* comparée à la séquence *inversion-recovery*.

Dans le cas de cette dernière, les étapes à suivre pour bien effectuer la mesure sont les mêmes. Cependant, la durée de la mesure est trop élevée. Si nous voulons mesurer ce temps et acquérir 30 points logarithmiquement équidistants avec un nombre accumulation $N_s = 8$, il faut compter :

$$\left\{ \sum_{i=1}^{i=30} (t_i + 5T_1) * 8 \right\}_{t_0 \leq t_i \leq 5T_1} \text{ (en s)}$$

Alors que dans le cas de la séquence *CPMG*, la durée de la mesure, pour N_s égal, est de :

$$(5T_1 + 2\tau N_{ech}) * 8 \text{ (en s)}$$

Sachant que dans le cas de la séquence *CPMG*, nous avons $N_{ech}+1$ points et dans le cas de la séquence *inversion-recovery* nous en avons 30, ceci augmente considérablement le bruit.

Le rapport signal sur bruit est meilleur pour la séquence *CPMG* et la durée d'acquisition est plus courte. Voici les raisons qui nous poussent à opter pour cette mesure-ci.

2. Mesure en température et pression:

Jusque-là, les mesures *RMN* se font dans les conditions de la pièce où se trouve notre dispositif expérimental. Comme nous l'avons mentionné précédemment, l'aimant est à température constante et lors de l'utilisation des gradients, la circulation d'eau à l'intérieur de ces derniers permet à la sonde de ne pas chauffer.

Pour pouvoir effectuer des mesures en température et également en pression, nous disposons d'un dispositif contenant une cellule similaire sur le mode de fonctionnement à la cellule de Hassler.

Ce dispositif est fabriqué par *ErgoTech*. Il est composé de la cellule qui occupe l'emplacement vertical à l'intérieur de la sonde radio-fréquence. Ceci nous facilite le positionnement vertical de l'échantillon qui devient une étape caduque. Le dispositif comprend également deux colonnes contenant les tubes d'injection et de récupération. Nous les désignons par les appellations suivantes : « colonne du haut » et « colonne du bas ».

La cellule est composée d'un porte-gaine en alliage de PEEK et fibre de verre. La gaine est portée par deux cylindres creux autour desquels elle est accrochée avant que l'ensemble ne soit introduit dans le porte-gaine. La gaine est en viton.

Nous installons d'abord la cellule pour la positionner de façon parallèle à la sonde. Pour éviter de démonter les supports des colonnes, nous avons fixé une fois pour toutes ceux-ci sur la table non-magnétique. Nous avons pris le soin de poser le spectromètre de façon à ne pas le déplacer ultérieurement. Ensuite nous fixons la colonne du haut et après en même temps que nous introduisons l'échantillon de roche saturée ou à saturer avec la colonne du bas.

Le dispositif nous permet d'appliquer une pression axiale grâce à une manivelle. Cette dernière nous permet également de régler la hauteur de la cellule. La pression axiale doit être supérieure à la pression radiale que nous appliquons grâce à un moteur livré par le fabricant. Nous gardons en précaution une différence de 30 bar entre ces deux pressions. Comme lors de l'injection la pression du fluide peut dépasser 10 bar, nous fixons la pression radiale de sertissage à 30 bar et la pression axiale à 60 bar.

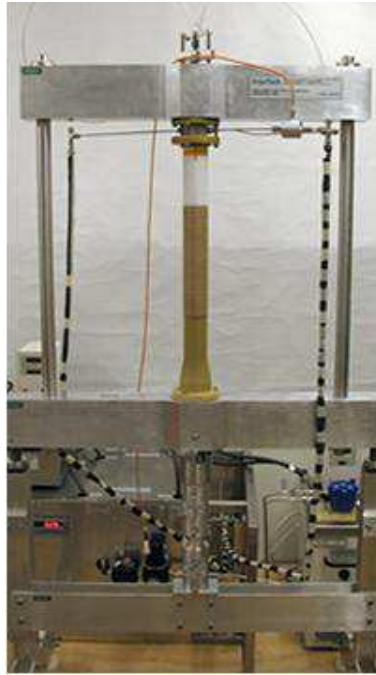


Figure III.C.12 : Cellule P,T avec les colonnes et les supports

Le moteur est utile lorsque nous avons besoin d'augmenter la température de l'échantillon. Sinon, nous pouvons nous en passer en utilisant un montage annexe utilisant l'azote pressurisé.

Nous utilisons une huile perfluorée, de marque *Galden*, pour la pression de sertissage et le transfert de température.

Pour mettre l'échantillon à une température donnée, nous avons besoin, en effet, du moteur de la pompe mais également d'un serpentin échangeur de chaleur et d'un bain chauffant pour la maintenir.



Figure III.C.13 : Caisson contenant le serpentin échangeur de chaleur, le bain chauffant

D. Interprétation des données :

Comme nous l'avons décrit dans la partie III.C.1.b, ce ne sont pas les temps de relaxation ou bien le coefficient de diffusion qui sont directement mesurés. Ce sont les aimantations $M_z(t)$ et $M_x(t)$ pour obtenir les temps de relaxation et l'amplitude du signal $A(g)$ pour obtenir le coefficient de diffusion.

Nous rappelons que l'aimantation $M_z(t)$ est fonction du temps de relaxation longitudinale T_1 par l'équation

$$M_z(t) = M_\infty (1 - 2\exp(-t/T_1)), \quad (30)$$

l'aimantation $M_x(t)$ est fonction du temps de relaxation transversale par l'équation

$$M_x(t) = M_x(0)\exp(-t/T_2) \quad (31)$$

et l'amplitude du signal $A(g)$ est fonction du coefficient de diffusion par l'équation

$$A(g) = A(0)\exp(-g^2\gamma^2\delta^2(\Delta - \delta/3)D). \quad (32)$$

L'aimantation $M_z(t)$, dans le cas d'un fluide, est proportionnelle à la somme des aimantations, suivant z , de tous les protons présents dans le volume. Dans le milieu poreux, où les tailles des pores sont distribuées, les impuretés paramagnétiques, sources de relaxation, sont aléatoirement réparties sur les surfaces de ces derniers. Dans le cas d'un fluide complexe comme l'huile brute, les molécules sont diverses. Les protons sont dans un environnement hétérogène. Leurs temps de relaxation longitudinale sont, donc, distribués.

Rappelons que le temps de relaxation longitudinale mesuré est une somme des contributions du volume et de la surface

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_{1,bulk}} + \frac{1}{T_{1,surface}}. \quad (33)$$

Il y a une distribution du temps de relaxation longitudinale s'il y a une hétérogénéité dans la composition moléculaire du fluide en volume ou une distribution dans les tailles des pores.

L'aimantation $M_z(t)$ devient

$$M_z(t) = M_\infty \int_{T_1} (1 - 2\exp(-t/T_1)) f_{T_1}(T_1) dT_1 \quad (34)$$

où $f_{T_1}(T_1)$ est la distribution des temps de relaxation longitudinale. Elle correspond à la distribution des populations en fonction de leur nature et de leur environnement.

L'aimantation $M_x(t)$, quant à elle, devient

$$M_x(t) = M_0 \int_{T_2} \exp(-t/T_2) f_{T_2}(T_2) dT_2 \quad (35)$$

et l'amplitude $A(g)$

$$A(g) = A_0 \int_D \exp(-g^2\gamma^2\delta^2(\Delta - \delta/3)D) f_D(D) dD. \quad (36)$$

Lorsqu'une mesure de $M_z(t)$, de $M_x(t)$ ou de $A(g)$ est effectuée, nous observons sur les courbes d'acquisition un bruit dû aux contributions électroniques et thermodynamiques. L'équation (35) devient, en y ajoutant, la contribution du bruit de la mesure $\varepsilon(t)$

$$M_x(t) = M_0 \int_{T_2} \exp(-t/T_2) f_{T_2}(T_2) dT_2 + \varepsilon(t) \quad (37)$$

Cette équation est identifiable à l'équation intégrale de Fredholm du premier ordre (FREDHOLM, 1903 ; DAVIEZ, 2002).

En supposant le bruit gaussien, de moyenne nulle, nous arrivons à résoudre l'équation grâce à l'opération que nous appelons inversion de la transformée de Laplace (*ILT* pour *inverse Laplace transform*).

Sans entrer dans les détails des calculs et des opérations, nous présenterons un schéma de cette méthode. Celle-ci s'appuie sur l'algorithme décrit dans l'article de VENKATARAMANAN et al (2002).

Considérons une séquence à une dimension qui permettra d'obtenir la distribution des temps de relaxation T2. La matrice des données peut être écrite sous la forme matricielle suivante :

$$M = K_{T_2} F + E \quad (38)$$

où K_{T_2} est le noyau associé à la relaxation transversale.

L'inversion de l'équation 38 est en général mal conditionnée dans le sens où une légère variation de M peut induire une perturbation importante de F . Les méthodes de résolution de ce problème ont beaucoup été discutées dans la littérature. Parmi celles-ci, il y a la méthode qui utilise la régularisation de Tikhonov, qui obtient une solution à travers une minimisation de l'expression :

$$\hat{F} = \arg \min_{F \geq 0} \left[\|M - K_{T_2} F\|^2 + \alpha \|F\|^2 \right] \quad (39)$$

où $\|F\|^2$ représente la norme d'une matrice au sens de Frobenius.

La première étape consiste à compresser matrice des données obtenues M . Nous utilisons, pour cela, le noyau $K_{T_2} = \exp(-t/T_2)$ (ou $K_{T_1} = (1 - \exp(-t/T_1))$ ou $K_D = \exp(-kD)$ suivant les cas) dans cet exemple. Nous utilisons les valeurs d'acquisition de t et nous entrons des valeurs de T_2 . Ensuite nous effectuons une décomposition en valeurs singulières de ce noyau. Cette *SVD* nous sert à compresser le noyau et la matrice des données pour réduire le temps de calcul.

La deuxième étape consiste à utiliser la méthode dite *BRD* (BUTLER et al, 1981) pour transformer le problème d'optimisation sous contrainte à un problème d'optimisation sans contrainte.

La troisième étape est la minimisation de la fonction erreur afin d'obtenir une valeur optimale du terme de régularisation α . Cette dernière permettra de trouver une solution plus stable.

La dernière étape est l'utilisation de la valeur optimale de α pour calculer la fonction à optimiser F .

Cette méthode a l'avantage d'être plus rapide que la méthode de maximum d'entropie. Elle est mathématiquement plus rigoureuse que la méthode de décomposition en fonctions orthogonales. Néanmoins, elle a des inconvénients. Elle est limitée par le rapport du signal sur le bruit et par la faiblesse du critère de sélection de la valeur optimale de α .

Cet algorithme est exécuté avec des scripts *Matlab* adaptés aux différentes configurations à partir du programme initial de J.-P. Korb.

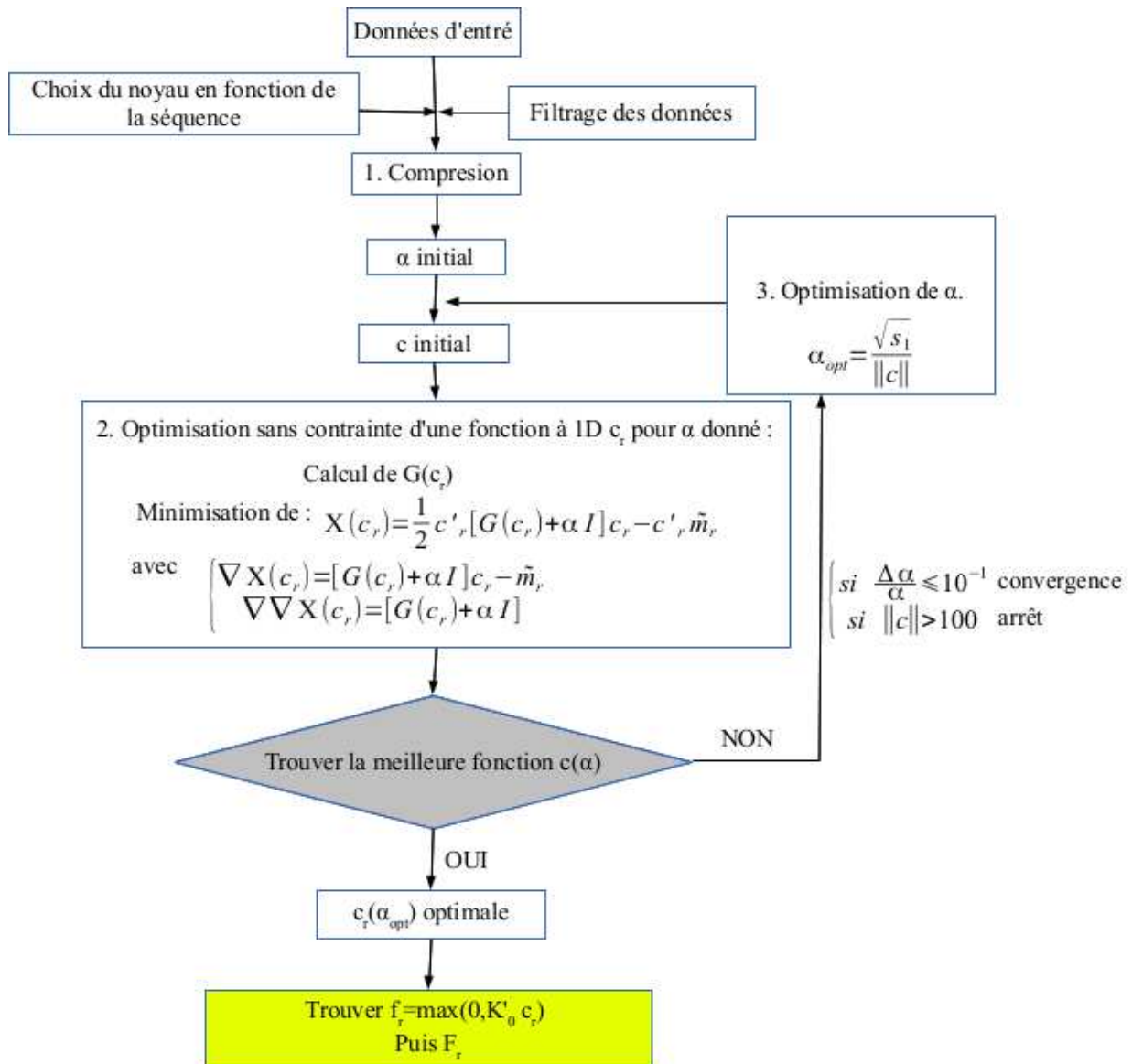


Figure III.C.14 : Diagramme de l'algorithme utilisé

Conclusion :

Nous avons sélectionné un grès de Bentheimer et ce choix a été fait pour les raisons suivantes. Il est très poreux avec plus de 20 % de porosité, perméable avec une perméabilité de l'ordre de 2000 mD et contient peu d'argile. Les mesures *RMN* que nous avons effectuées sur ce grès confirment notre choix. Nous connaissons les propriétés des trois fluides. Le rapport de leur viscosité est de 3 et 10 successivement. Nous maîtrisons le spectromètre *RMN* et le programme d'inversion de la transformée de Laplace qui est mature. Il ne nous reste donc qu'à explorer les réponses *RMN* de ces fluides et leur comportement dynamique en volume ou confinés dans les pores du grès de Bentheimer.

Références :

- ABRAGAM, A. (1961), Principles of Magnetic Resonance. Clarendon Press.
- ASTM D2007-93 (1993): Standard Test Method for Characteristic Groups in Rubber Extender and Processing Oils by the Clay-Gel Adsorption Chromatographic Method, ASTM.
- ATHY, L.F. (1930). Density, porosity and compaction of sedimentary rocks, Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol. v. 14, pp. 1-24
- BLOCH, F. and RABI, I.I. (1945), Atoms in Variable Magnetic Fields, Rev. Modern Phys. 17, 237.
- BLOCH, F., HANSEN, W.W. and PACKARD M. (1946), Nuclear Induction, Phys. Rev. 69, 127
- PURCELL, E., TORREY, H.C., and POUND, R.V. (1946), Resonance Absorption by Nuclear Magnetic Moments in a Solid, Phys. Rev. 69, 37.
- BLOEMBERGEN, N., PURCELL, E. M., POUND, R.V. (1948), Relaxation Effects in Nuclear Magnetic Resonance Absorption, Physical Review, vol. 73, Issue 7, pp. 679-712
- BONDINO, I., NGUYEN, R., HAMON, G., ORMEHAUG, P.A., SKAUGE, A. and JOUENNE, S. (2011), Tertiary Polymer Flooding in Extra-Heavy Oil: An Investigation Using 1D & 2D Experiments, Core Scale Simulation & Pore-Scale Network Models, SCA2011-18
- BROWNSTEIN, K.R., TARR, C.E. (1979), Importance of classical diffusion in NMR studies of water in biological cells, Phys. Rev. A 19, 2446-2453
- BUTLER, J.P., REEDS, J.A. and DAWSON, S.V. (1981), Estimating solutions of the first kind integral equations with nonnegative constraints and optimal smoothing, SIAM J. Numer. Anal., vol. 18, no. 3, pp. 381–397.
- CALLAGHAN, P.T. (1984), Pulsed Field Gradient Nuclear Magnetic Resonance as a Probe of Liquid State Molecular Organization, Australian Journal of Physics 37(4) 359 – 388.
- CALLAGHAN, P.T. (1991), Principles of nuclear magnetic resonance microscopy, Oxford University Press.
- CARR, H.Y. and PURCELL, E.M. (1954), Effects of Diffusion on Free Precession in Nuclear Magnetic Resonance Experiments. Phys. Rev. 94, 630–638.
- COWAN, B. (2005), Nuclear Magnetic Resonance and Relaxation, Cambridge University Press.
- DARCY, H. (1856), Les fontaines publiques de la Ville de Dijon (V. DALMONT, Paris).
- DAVIES, B.J. (2002), Integral transforms and their applications, Springer-Verlag.
- EHRENBERG, S.N. and NADEAU, P.H. (2005), Sandstone versus carbonate petroleum reservoirs: a global perspective on porosity-depth and porosity-permeability relationships. AAPG Bulletin, v. 89, p. 435-445.
- EINSTEIN, A. (1905), Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen. Annalen der Physik 322 (8): 549–560.
- FICK, A. (1855) Über Diffusion. Annalen der Physik 170 (1) : 59–86.

FUKUSHIMA, E., ROEDER, S.B.W. (1981), *Experimental Pulse NMR: A Nuts and Bolts Approach*, Addison-Wesley, Reading, Massachusetts

GORTER, C.J., BROER, J.F. (1942), Negative result of attempt to observe nuclear magnetic resonance in solids, *Physica* 9, 591

GRAY, D.H. and REX, R.W. (1966), Formation damage in sandstones caused by clay dispersion and migration, 14th National Conference on Clays and Clay Minerals, 335.

HATSCHEK, E. (1928). *The Viscosity of Liquids*. New York: Van Nostrand

JEWELL, D.M. WEBER, J. H., BUNGER, J. W., PLANCHER, H., LATHAM, D. R. *Anal. Chem.* 1972, 44, 1391-1395

KLINKENBERG, L.J. (1941), The permeability of porous media to liquids and gases, *Drilling and Production Practice*, American Petroleum Inst., pp. 200-213

KOWALEWSKI, J., and MALER, L. (2006) *Nuclear Spin Relaxation in Liquids: Theory, Experiments, and Applications*. CRC Press.

KUBO, R. (1991), *Statistical Physics II: Non-Equilibrium Statistical Mechanics*, 2nd edition

LENK, R. (1986), *Fluctuations, Diffusion, and Spin Relaxation*, Elsevier Science Limited.

MEIBOOM, S. and GILL, D. (1958), Modified spin echo method for measuring nuclear relaxation times, *Rev. Sci. Instr.* 29 :688-91

Scipy.org

SHARQAWYA, M. H., LIENHARD V, J.H., ZUBAIR, S.M. (2010), Thermophysical properties of seawater: a review of existing correlations and data , *Desalination and Water Treatment* 16, 354-380.

Site slb.com : slb.com/services/technical_challenges/carbonates.aspx

SLICHTER, C.P. (1996), *Principles of Magnetic Resonance* (3rd edition), Springer.

STEJSKAL, E.O., TANNER, J.E. (1965), Spin diffusion measurements: spin echoes in the presence of time-dependent field gradient. *J. Chem Phys*, 42, 228

SUATONI, J.C., SWAB, R. E. J. (1975), Rapid Hydrocarbon Group-Type Analysis by High Performance Liquid Chromatography, *J. Chromatogr. Sci.*, 13, 361-366.

SUZUKI, Y. (1972). 21st Annual Meeting of the Japan Society for Analytical Chemistry, 47 (in Japanese)

TANNER, J.E., STEJSKAL, E.O. (1968), Restricted Self Diffusion of Protons in Colloidal Systems by Pulse-Gradient Spin-Echo Method. *J. Chem Phys* 49, 1768

FREDHOLM, E.I. (1903), Sur une classe d'équations fonctionnelles, *Acta Math* 27: 365–390.

VENKATARAMANAN, L., SONG, Y.Q., HÜRLIMANN, M. D. (2002), Solving Fredholm Integrals of the First Kind With Tensor Product Structure in 2 and 2.5 Dimensions, 1017-1026. In IEEE Transactions on Signal

VOLD, R.L., WAUGH, J.S., KLEIN, M.P., PHELPS, D.E. (1968), Measurement of spin relaxation in complex systems. J. Chem. Phys. 48, 3831.

WESTPHAL, H., SURHOLT, I., KIESL, C., THERN, H. F. and KRUSPE, T. (2005), NMR measurements in carbonate rocks: problems and an approach to a solution, Pure Appl. Geophys, 162(3), 549-570,

WOLF, D. (1979), Spin-Temperature and Nuclear-Spin Relaxation in Matter, Oxford University Press.

Chapitre IV

Structure et dynamique des fluides pétroliers en volume et en confinement par RMN multi-échelles

L'homme est ainsi, cher monsieur, il a deux faces : il ne peut pas aimer sans s'aimer.

A. Camus, La Chute.

Ce chapitre est consacré à la présentation détaillée des résultats de *RMN* à une et deux dimensions. Nous montrons que le signal *RMN* permet d'obtenir le volume poreux occupé par un fluide d'une carotte extraite d'un puits sans altérer son état physique. L'intérêt porté sur la mesure *RMN* à deux dimensions est plus particulièrement exposé. Nous avons insisté sur les mesures par *RMN* multi-échelles donnant des informations sur la structure et la dynamique des fluides pétroliers en volume et en confinement. Toutes ces mesures ont pu être réalisées dans des expériences d'imbibition-drainage à température et pression variables en présence de trois fluides pétroliers (saumure/huile brute avec asphaltène/boue de forage). Les spectres de corrélation de ces différents fluides sont suffisamment différents pour pouvoir quantifier continuellement les saturations et les coefficients de diffusion de ces trois fluides pétroliers à toute étape de l'imbibition et du drainage. Ceci, constitue une première dans le domaine pétrolier qui nous a permis de répondre au cahier des charges imposé par l'entreprise industrielle *Total*.

A. Mesures *RMN* à une dimension :

Nous avons décrit, dans la partie II.B.2, les séquences usuelles en *RMN* bas champ ainsi que le banc expérimental dont nous disposons. Nous les qualifions de mesures car elles nous permettent d'obtenir une fonction de distribution d'un paramètre en particulier. Ceci sera expliqué dans le détail lorsque les mesures à deux dimensions seront discutées.

Parmi les mesures à une dimension (*1D*) dont nous allons discuter, il y a la *FID* (*free induction decay*), l'*inversion-recovery* (inversion-récupération) qui nous permet de mesurer le temps de relaxation longitudinale, la « *CPMG* » qui nous permet de mesurer le temps de relaxation transversale et pour finir la séquence de gradient de champ pulsé « *PFG* » et son utilisation pour obtenir le coefficient de diffusion.

Nous avons choisi de présenter les résultats suivant les types d'échantillons, en volume ou en confinement, et par nombre de fluides saturant le milieu poreux.

1. La *FID* et son utilisation pour retrouver le volume poreux accessible :

Nous avons présenté l'utilisation de cette mesure pour régler l'offset de fréquence de l'appareil. Elle est également utilisée pour vérifier et effectuer les réglages des *shims* mécaniques et électroniques de l'appareil. Nous n'allons pas décrire ces réglages.

Nous savons que dans le signal acquis lors de l'opération d'une *FID*, l'intensité du signal *RMN* est proportionnelle au nombre de protons de l'échantillon. Dans le cas d'un fluide, l'intensité de ce signal est proportionnelle au nombre de protons portés par les molécules de fluide. C'est cette proportionnalité qui nous intéresse dans cette partie.

Dans ce but, nous avons varié le volume de l'échantillon constitué d'un fluide en volume et avons lancé la séquence « *FID* ». Dans cette étude, nous n'avons nullement effectué d'extrapolation aux premiers points. Nous avons pris les cent premiers points de l'atténuation temporelle du signal de l'aimantation. Nous avons opéré une régression affine sur ces points pour ensuite recalculer l'ordonnée correspondant au premier temps d'acquisition. Ce temps ne peut être inférieur à 66.85 μ s, qui est le temps mort du spectromètre.

Nous montrons un exemple de cette opération sur la figure IV.A.1. En supposant que ces points décroissent linéairement, nous obtenons la droite en noir sur cette figure. Nous effectuons cette opération avec un script *MATLAB* que nous avons écrit. Il nous permet de le faire automatiquement.

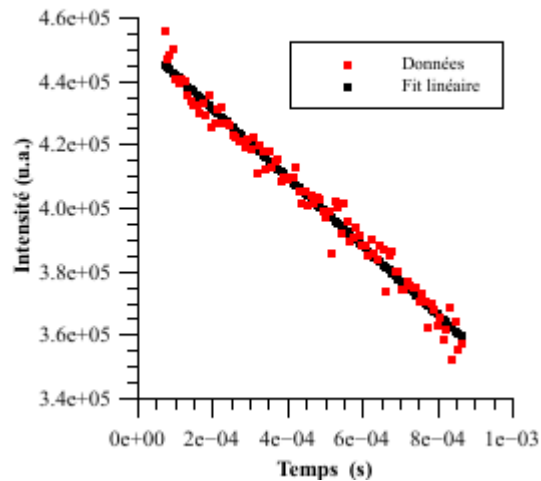


Figure IV.A.1 : Régression linéaire sur les premiers points de la FID

Nous avons effectué cette opération pour vérifier la calibration de l'appareil mais également pour tracer les réponses des fluides en fonction des volumes.

Nous rappelons que le signal de RMN est proportionnel au nombre d'acquisitions N_s alors que le rapport signal sur bruit est quant à lui proportionnel à $\sqrt{N_s}$. Le signal évolue logarithmiquement en fonction du gain du récepteur RG . C'est pour cette raison-ci que l'opération de calibration a été effectuée pour les deux valeurs de RG les plus utilisées dans notre étude, à savoir $RG=30$ et 60 .

Sur les figures IV.A.2 a,b et c, nous avons tracé la valeur du premier point de notre régression en fonction du volume. Nous l'avons effectué pour les trois différents fluides pétroliers utilisés. Ces figures correspondent à un gain du récepteur de 60 . Les résultats ont également été obtenus pour un gain du récepteur $RG=30$. L'intérêt de cette opération est de vérifier la linéarité de la réponse RMN en fonction du volume du fluide sur lequel nous effectuons une mesure.

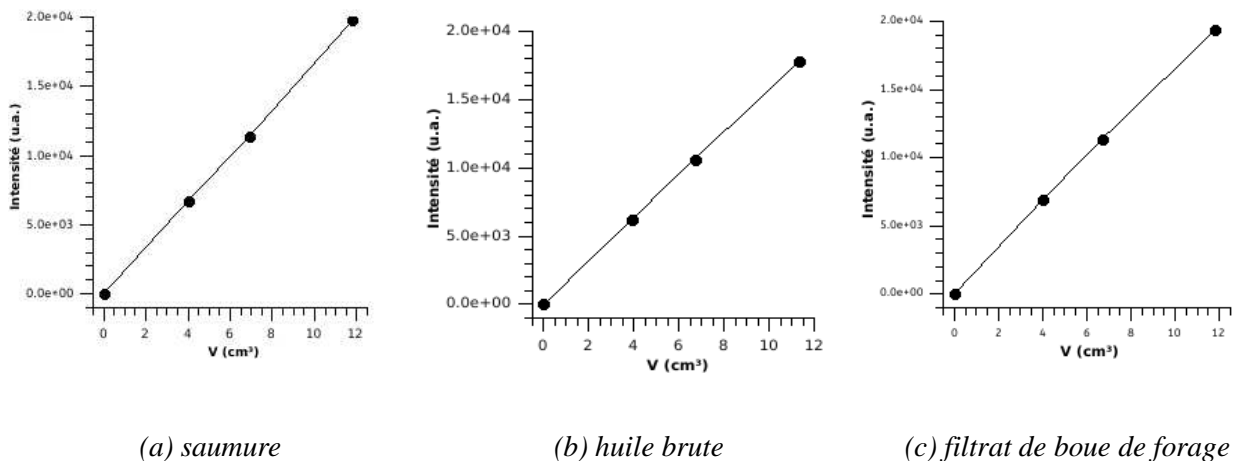


Figure IV.A.2 : Variation du signal RMN en fonction du volume pour les différents fluides

Après l'obtention de ces points, nous imposons l'origine et effectuons une autre régression linéaire pour obtenir la pente qui nous permettra de relier le volume du fluide au signal RMN. Nous rapportons dans la table IV.A.1 les valeurs des pentes obtenues à partir de ces droites.

(cm ⁻³)	Saumure	Huile brute	Filtrat de boue
$RG=30$	782	743	756
$RG=60$	1670	1578	1610

Table IV.A.1 : Pente de la droite de calibration pour différents fluides à RG différents

Le rapport du signal *RMN* d'un fluide par rapport à celui de l'eau est appelé indice d'hydrogène (*hydrogen index HI*). Nous avons calculé cet indice hydrogène pour l'huile brute et le filtrat de boue de forage. Ces valeurs sont regroupées à la Table IV.A.2. Notons donc que cet indice de l'hydrogène est presque égal à l'unité. Il nous servira lorsque nous estimerons les saturations distinctes des fluides.

HI	Huile brute	Filtrat de boue
$RG=30$	0.95	0.97
$RG=60$	0.95	0.96

Table IV.A.2 : L'indice de l'hydrogène pour les fluides

Revenons à la figure IV.A.1. Ces points sont extraits d'une *FID* effectuée sur un échantillon d'huile brute en confinement dans un échantillon de grès de Bentheimer. Cette *FID* a été effectuée avec un nombre d'acquisition $N_s=32$. Il est à rappeler que le gain du récepteur est égal à 40 dans cette étude-ci. Ce qui nous a amené à effectuer des mesures du signal en fonction de deux volumes d'huile brute à cette valeur de gain. La valeur obtenue de la pente est 1133 cm⁻³.

Le premier point du signal a une ordonnée de $4.56 \cdot 10^5$. Nous rappelons que la valeur du temps correspondant à cette ordonnée est de 66.85 μ s. Avec notre droite de régression nous obtenons une valeur de l'ordonnée de $4.475 \cdot 10^5$. En appliquant une règle de trois et en utilisant le nombre d'acquisition N_s , nous obtenons un volume de 12.29 cm³. Cette valeur n'est pas loin de celle du volume poreux mesurée à l'hélium qui nous donne 12.35 cm³.

Le volume obtenu en utilisant le signal *RMN* de la *FID* est donc proche du volume poreux mesuré avec de l'hélium. Rappelons que le fluide occupe le volume poreux qui lui est accessible.

2. L'utilisation de la PFG pour calibrer les gradients de champ magnétique :

Dans le logiciel *RiNMR* d'Oxford Instruments, il y a des données que nous pouvons modifier et parmi elles un paramètre qui lie la valeur du gradient de champ magnétique au courant. Nous rappelons que nous avons utilisé le bouchon *STATIC* lors de l'exécution de cette séquence.

Comme nous travaillons sur des systèmes complexes conjuguant un milieu poreux et des fluides complexes, nous n'avons pas recours à cette séquence dans nos études. L'utilité de cette séquence est surtout de vérifier la valeur ce paramètre du logiciel *RiNMR* qui nous permet de remonter à la valeur du gradient de champ magnétique appliqué en G/cm ou T/m.

Sur la figure IV.A.3, nous montrons l'atténuation $A(g)/A(0)$ de l'écho de spin avec gradient $A(g)$ par rapport à celle sans gradient $A(g=0)$ tracée avec un logiciel fourni par le fabricant. Le logiciel récupère les données de l'atténuation qui consiste en plusieurs *FID* acquises pour différentes valeurs

de la durée d'impulsion de gradient δ , à temps inter-gradient Δ et g constants. Ce logiciel trace le logarithme népérien de $A(g)/A(0)$ en fonction du produit $\gamma^2 g^2 \delta^2 (\Delta - \delta/3)$. Dans ce cas-ci, ce qui est considéré être $A(0)$ est uniquement le premier point de la *FID* à la valeur la plus petite de δ .

La figure a été obtenue pour de l'eau dopée en $MnCl_2$. Ce composé paramagnétique est utilisé pour raccourcir les temps de relaxations longitudinale et transversale. Cela nous permet d'accélérer l'acquisition.

Nous voyons sur la figure IV.A.3 une case entourée en rouge $D=2.19 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$. Elle correspond à la valeur du coefficient de diffusion calculé à partir des données mesurées. Cette valeur est comparée aux valeurs tabulées du coefficient de diffusion de l'eau à la même température.

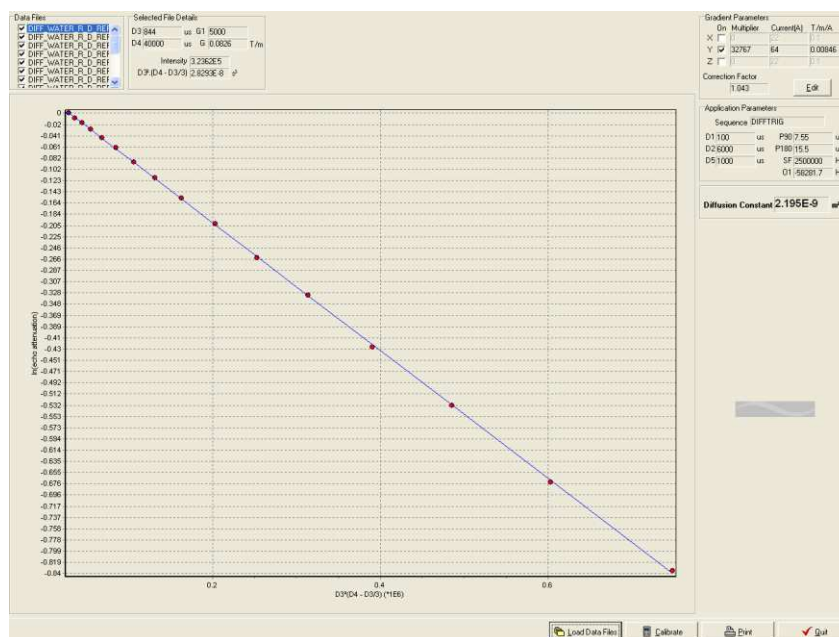


Figure IV.A.3 : Tracé des données acquises avec la séquence PFG

3. La relaxation transversale dans les fluides pétroliers :

La distribution de temps de relaxation transversale peut être mesurée avec la séquence *CPMG* en utilisant le programme d'inversion de la transformée de Laplace. Néanmoins, nous ne savons pas quel sera le comportement de ces fluides dans les différentes configurations.

Nous allons montrer dans cette partie l'intérêt d'une telle séquence pourtant connue et utilisée dans les puits de production de pétrole.

a) La relaxation transversale dans la saumure :

Afin de valider notre séquence expérimentale d'acquisition d'une *CPMG*, nous l'avons effectuée sur un échantillon de saumure en volume. La préparation de cet échantillon a été décrite précédemment. C'est un volume de 20 cm^3 contenu dans un flacon approprié. La saumure, nous le rappelons est faite avec les concentrations de 45 g/l de $NaCl$ et 5 g/l de $CaCl_2$. Après introduction de cet échantillon dans la sonde *RMN* et après tous les réglages, nous avons effectué cette mesure suivant le protocole décrit dans la partie précédente.

Après l'obtention des données, nous avons inversé le signal de la décroissance de l'aimantation avec notre programme d'inversion de la transformée de Laplace. Nous obtenons la courbe située à

droite de la figure IV.A.6. Cette courbe représente la distribution des temps de relaxation transversale de la saumure en volume. Soulignons la forme très fine de cette distribution qui se résume en un pic centré en une valeur de $T_2 = 2.5$ s. Cette dernière valeur est le temps de relaxation transversale bien connu de l'eau en volume en présence d'oxygène paramagnétique dissous. Cette valeur s'explique par la modulation des interactions dipole-dipole intra- et intermoléculaire de l'eau par les diffusions de translation et de rotation de cette molécule. Nous pouvons conclure à ce niveau que notre séquence *CPMG* et notre programme d'inversion de la transformée de Laplace donnent des résultats conformes à la règle.

Après la validation de la séquence, nous passons à un échantillon du grès Bentheimer que nous saturons avec cette même saumure. Nous passons donc à un système plus complexe à cause du réseau poreux. Nous verrons plus tard que la liste des échantillons du grès Bentheimer saturés en saumure n'est pas courte. Néanmoins, pour le moment, nous n'allons présenter qu'un seul résultat pour montrer les effets du milieu poreux sur la relaxation transversale dans la saumure.

La courbe de gauche sur la figure IV.A.6 reflète la distribution des temps de relaxation transversale dans la saumure en confinement. Nous rappelons que les temps de relaxation sont extrêmement sensibles à la présence d'impuretés paramagnétiques.

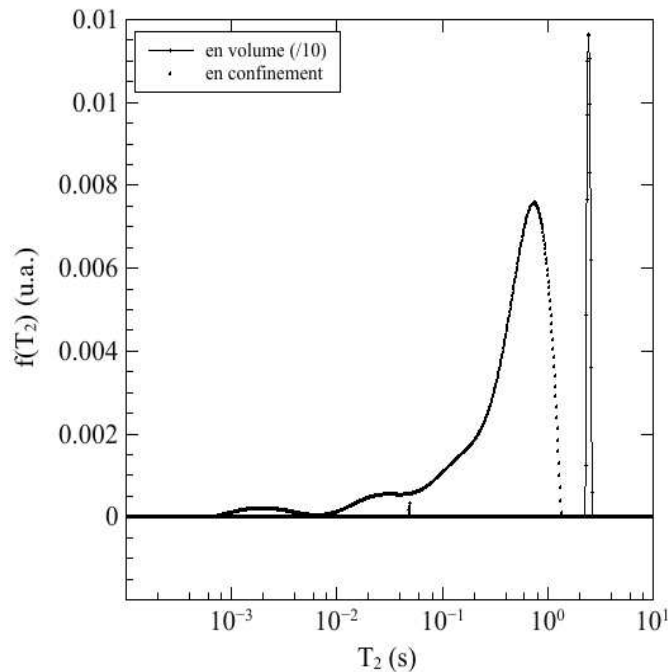


Figure IV.A.6 : distribution des T_2 pour un échantillon de saumure en volume et en confinement

Nous pouvons confirmer à partir de la courbe de gauche de la figure IV.A.6 que les molécules d'eau interagissent avec les parois du milieu poreux en accord avec les mesures S_{gr} effectuées sur un de ces échantillons (voir figure IV.A.14). Cette opération consiste à mesurer par l'ascension capillaire du fluide dans le réseau poreux son affinité à tel ou tel fluide (DELCLAUD, 1991). Nous avons montré dans le chapitre précédent que le modèle d'échange biphasique rapide montre que la partie surfacique de $1/T_2$ qui domine dans les mesures est proportionnelle au rapport surface sur

volume de l'échantillon poreux. La distribution des temps de relaxation transversale peut être liée à la distribution des tailles des pores $\langle d_{pore} \rangle = V/S$. Dans ce cas, l'étendue et les différents pics de la distribution de l'eau confinée mesurent directement la distribution de taille des pores. Les pores les plus grands étant les plus répandus, le temps de relaxation transversale correspondant au pic principal à 0.75 s. Ceci est confirmé par l'imagerie μCT aux rayons X faite sur un échantillon de grès de Bentheimer. Le changement drastique des distributions dans les cas libre et confiné démontre le caractère mouillant de l'eau dans le grès de Bentheimer.

Rappelons la loi de l'échange biphasique qui s'écrit comme :

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_{2,vol}} + \frac{\varepsilon S}{V} \frac{1}{T_{2,surf}} \quad (38)$$

Dans le cas où la saumure est en volume, il n'y a bien évidemment que la contribution du volume mais quand elle est confinée, et c'est ce que nous voyons sur la figure IV.A.6, la contribution de la surface des pores l'emporte sur celle de l'eau libre.

b) La relaxation transversale dans le filtrat de boue de forage :

Le filtrat de boue de forage est un filtrat d'une boue à base d'huile (*oil based mud, OBM*). C'est un fluide d'une composition plus complexe que celle de la saumure. Nous rappelons que ce fluide à base d'huile contient des émulsifiants.

Identiquement à la saumure, nous avons effectué des mesures *RMN* sur les deux états de ce fluide, à savoir en volume et en confinement dans les pores d'un échantillon de grès de Bentheimer. Les résultats de ces mesures sont reportés sur la figure IV.A.7. Notons dès à présent que les deux courbes ne sont pas aussi bien séparables que le sont celles de la saumure dans les deux états (voir figure IV.A.6).

La courbe de droite correspond à l'échantillon du filtrat de boue de forage en volume. Nous notons la présence d'un pic unique mais plus large que celui-ci de la saumure. Le pic principal est centré sur la valeur $T_2=0.54$ s et la largeur à mi-hauteur est égale à 0.35 s.

La courbe de gauche correspond à l'échantillon de filtrat de boue de forage confiné dans le milieu poreux d'un échantillon de grès de Bentheimer. Nous observons plusieurs pics. Le pic principal correspond à celui de l'échantillon précédent déplacé vers des valeurs plus faibles de T_2 . Ce déplacement est dû au confinement dans le milieu poreux. Le pic principal de cette distribution est égal à 0.44 s. La largeur à mi-hauteur est identique à l'état précédent, ce qui démontre un très faible effet du confinement. Les résultats reportés sur la figure IV.A.7 sont donc caractéristiques d'un fluide homogène et non mouillant sur les parois des pores.

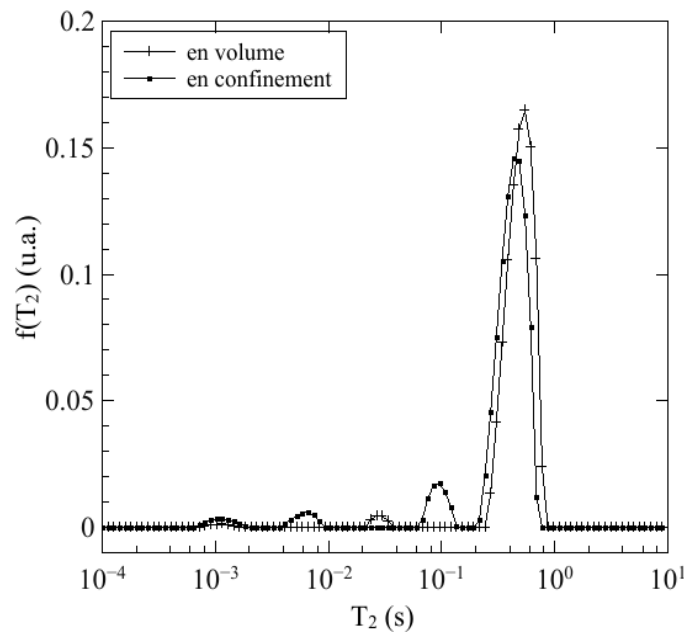


Figure IV.A.7 : distribution des T_2 pour un échantillon de saumure en volume et en confinement

c) La relaxation transversale dans l'huile brute :

L'huile brute avec laquelle nous avons travaillé contient 9 % d'asphaltène. Elle est très complexe et contient plusieurs milliers de molécules. Nous nous attendons à ce que le pic principal du temps de relaxation transversale se déplace vers les valeurs les plus petites comme cela a été le cas pour le filtrat de boue de forage. Cette diminution suivra le changement de viscosité suivant la relation $T_2 \propto 1/\eta$.

Nous avons préparé deux échantillons de cette huile comme pour les autres fluides. Un échantillon « en volume » et un autre en confinement dans les pores d'un échantillon du grès Bentheimer.

Les résultats de la séquence *CPMG* inversées sont reportés sur la figure IV.A.8. La courbe située à droite correspond à l'échantillon d'huile brute en volume et la courbe située à gauche correspond à l'échantillon d'huile brute en confinement. Nous avons saturé plusieurs échantillons du grès Bentheimer avec cette huile pour vérifier la reproductibilité des résultats. Nous y reviendrons ultérieurement. Nous avons choisi pour cette figure l'échantillon d'huile brute en confinement qui montre un déplacement du pic principal du temps de relaxation transversale dans un rapport 1.25 par rapport à celui de l'échantillon d'huile brute en volume. Ce déplacement du pic principal est dû au confinement dans le milieu poreux du grès de Bentheimer.

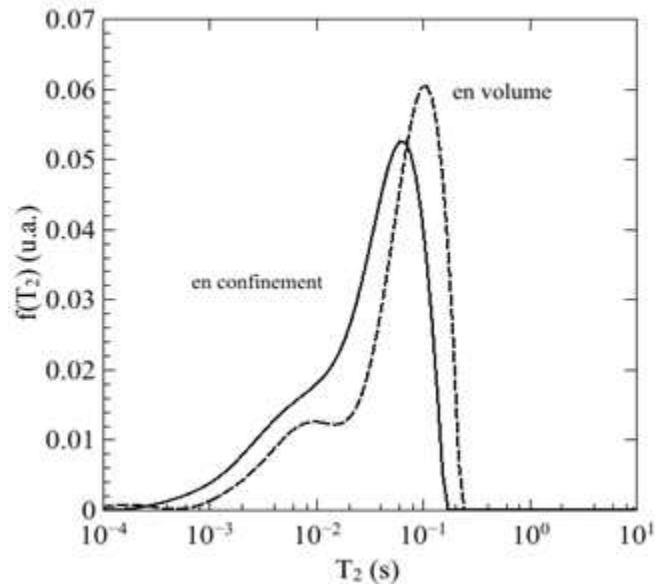


Figure IV.A.8 : distribution des T_2 pour des échantillons d'huile brute en volume et en confinement.

La courbe de l'échantillon d'huile brute en confinement pourrait faire penser à une distribution de taille des pores. Néanmoins, nous constatons une ressemblance des allures des courbes des échantillons en volume et en confinement contrairement à ce qu'on voit pour la saumure (figure IV.A.6). Cette ressemblance permet de conclure qu'elle ne représente pas la distribution de taille des pores, mais plutôt qu'elle reflète la complexité du fluide et son caractère hétérogène sur plusieurs échelles. De plus la distribution du temps de relaxation de l'huile en volume s'étale sur plus de deux ordres de grandeur, ce qui n'est pas du tout le cas pour la saumure et la boue de forage.

La valeur du temps de relaxation au pic principal est égale à 0.1 s pour l'huile brute en volume et 0.075 s pour l'huile brute en confinement. Cette diminution d'un facteur 25 par rapport aux pics correspondants de la saumure s'explique directement par le changement de viscosité ($T_2 \propto 1/\eta$).

Si nous reprenons la relation d'échange biphasique rapide décrite ci-dessus, nous constatons que l'effet de la surface est très faible et l'effet de la relaxation en volume n'est plus négligeable contrairement à ce qu'on a constaté pour la saumure. Le comportement en volume de l'huile brute prime sur l'échange surface-volume dans le réseau poreux. La relation $1/T_2 \approx \rho_2 S/V$ n'est plus dominante dans le cas de ce fluide. Les résultats reportés sur la Figure IV.A.8 sont donc caractéristiques d'un fluide hétérogène et non mouillant sur les parois des pores.

Nous développerons la discussion de ces résultats dans le chapitre suivant.

d) Comparaison des résultats :

En reprenant les courbes correspondantes à la relaxation dans les fluides en volume, nous confirmons notre choix de départ en nous basant sur les viscosités.

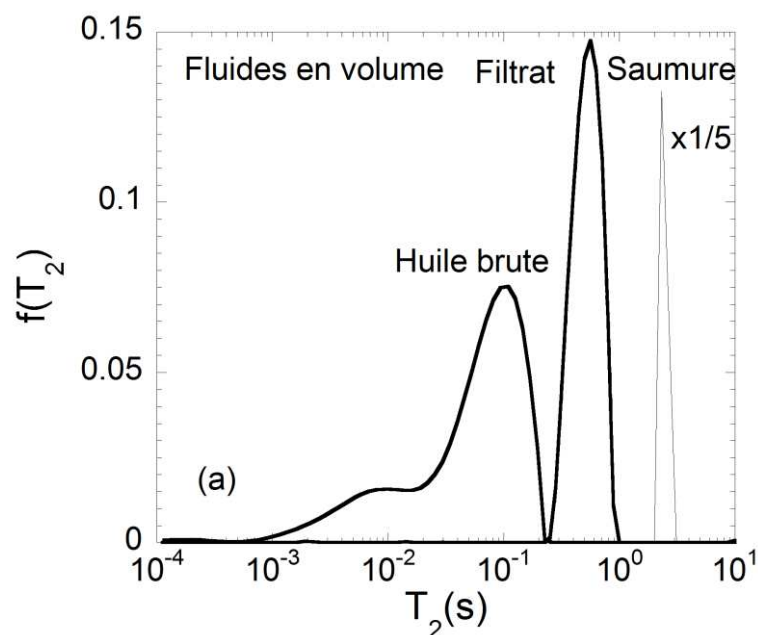


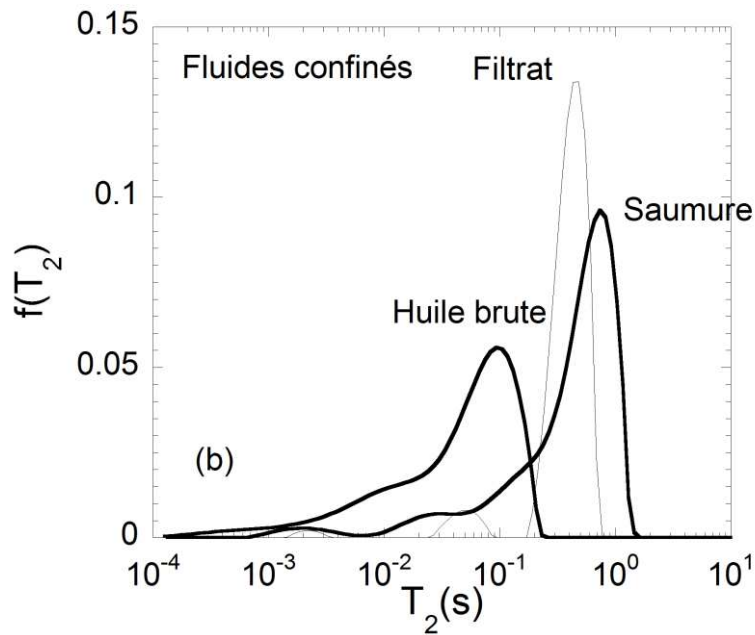
Figure IV.A.9 : Distribution des T_2 pour les fluides pétroliers en volume.

Nous pouvons aisément séparer les distributions des fluides (voir la figure IV.A.9). Comme nous l'avons mentionné, les pics principaux du filtrat de boue de forage, de l'huile brute et du pic singulier de la saumure sont séparés en suivant les rapports des viscosités moyennes.

La distribution du temps de relaxation transversale de la saumure montre que ce fluide est homogène à toutes les échelles. Celle du filtrat de boue de forage montre que ce dernier est relativement homogène. Par contre, la distribution de l'huile brute contredit les hypothèses de l'industrie pétrolière qui associe toute distribution de ce temps de relaxation à une distribution de tailles de pores.

Il est également important de souligner l'étendue de ces distributions. Celle de la saumure correspond à un pic singulier compris entre 2 et 3 s. Celle du filtrat de boue de forage est assimilable à une loi normale comprise entre 0.2 et 1 s. La distribution qui correspond à l'huile brute s'étale sur plus de deux ordres de grandeur.

Qu'en est-il de la relaxation transversale dans ces fluides en confinement ? Nous l'avons précédemment montré. La saumure interagit avec les parois des pores, notamment par les liaisons hydrogène avec les groupements silanols. Sa distribution qui se résumait en un pic s'étale maintenant sur plusieurs ordres de grandeur. On note sur la figure IV.A.10 un faible effet du confinement sur la relaxation transversale du filtrat de boue de forage et de l'huile brute



Figure

IV.A.10 : Distribution des T_2 dans les fluides pétroliers en confinement.

Constatons que malgré le faible effet du confinement sur le filtrat de boue de forage et sur l'huile brute et l'important effet du confinement sur la saumure, nous parvenons toujours à séparer leurs distributions.

Rappelons que ces fluides ont été confinés dans les pores d'échantillons de grès de Bentheimer. Chaque fluide a été confiné dans un échantillon de grès séparé.

e) La reproductibilité des résultats :

Dans un but de valider la reproductibilité de nos résultats, nous avons effectué plusieurs mesures sur les fluides en volume. Les résultats coïncident. Nous avons également saturé plusieurs échantillons du grès de Bentheimer avec ces mêmes fluides.

Les résultats de la séquence *CPMG* obtenus sur plusieurs échantillons saturés par de la saumure sont reportés sur la figure IV.A.11. La reproductibilité de ces résultats montre que la saumure interagit avec les parois des pores et d'après la loi d'échange biphasique rapide la contribution surfacique l'emporte largement sur la contribution volumique. La similitude des résultats obtenus sur les quatre échantillons représentés sur la figure IV.A.11 est donc caractéristique d'une distribution de tailles de pores où la contribution des grands pores est homogène. Ceci s'explique par la permanence des liaisons hydrogène entre l'eau et les groupements silanols à la surface des pores du grès.

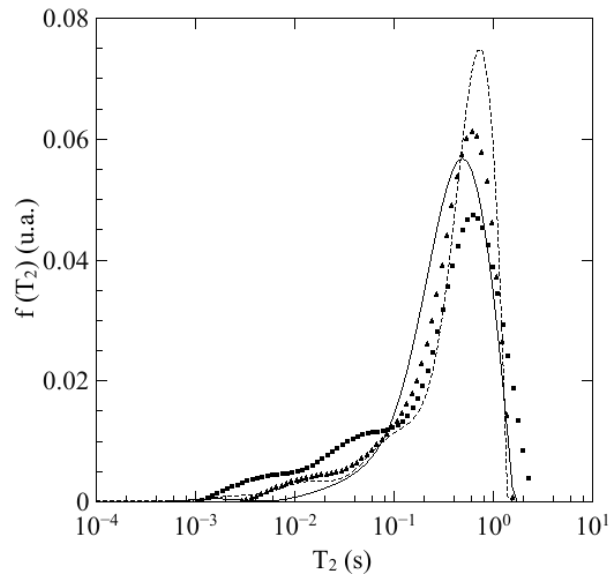


Figure IV.A.11 : Distribution des T_2 dans la saumure en confinement dans plusieurs échantillons de grès de Bentheimer.

Pour tester la reproductibilité des résultats de la séquence *CPMG* sur le filtrat de boue de forage, nous avons saturé quelques échantillons du grès de Bentheimer avec ce fluide. Nous reportons les résultats de deux échantillons du grès sur la figure IV.A.12. Notons que le comportement de ce fluide dans ce milieu poreux est constant. Nous observons le pic principal qui reflète l'homogénéité des molécules constituant le fluide malgré le caractère complexe de celui-ci. Nous observons également la distribution aux temps les plus courts qui reflète la faible interaction de ce fluide avec ce milieu poreux.

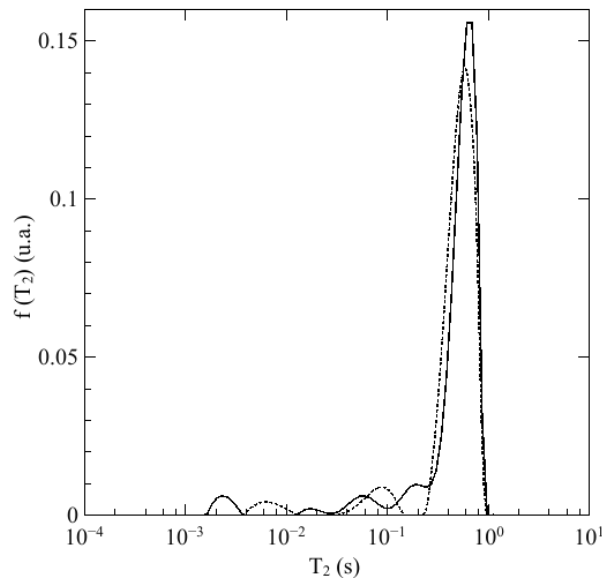


Figure IV.A.12 : Distribution des T_2 dans le filtrat de boue de forage en confinement dans plusieurs échantillons de grès de Bentheimer.

Pour finir l'étude de la répétabilité, nous effectuons les mêmes opérations sur l'huile brute. Les résultats sont reportés sur la figure IV.A.13. Notons la reproductibilité de la distribution du temps de

relaxation transversale. Chaque courbe est étalée sur plusieurs ordres de grandeurs comparables à ceux de l'huile brute en volume.

Le pic principal n'est pas au même endroit pour tous ces échantillons de grès. Il est autour de 0.8 s pour deux d'entre eux et autour de 0.6 s pour les trois autres.

Les échantillons de grès de Bentheimer sont en effet homogènes. Néanmoins ils ne sont pas absolument identiques. Cette variation est certainement due à une présence plus élevée d'impuretés paramagnétiques et à des tailles des pores fluctuantes d'un échantillon à l'autre. Nous avançons ces deux points car le même phénomène se produit pour la saumure en confinement (voir figure IV.A.11). Nous voyons sur cette figure-ci que le pic principal n'est pas au même endroit pour toutes les distributions.

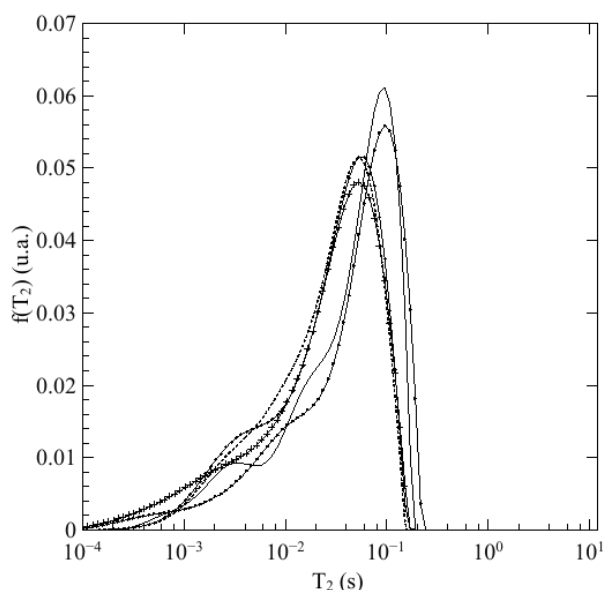


Figure IV.A.13 : Distribution des T_2 dans l'huile brute en confinement dans plusieurs échantillons de grès de Bentheimer.

f) La relaxation transversale dans la saumure et l'huile en confinement :

Si nous revenons à la figure IV.A.10, il est possible de supposer que si la saumure et l'huile brute se retrouvaient simultanément dans le même milieu poreux, la distinction serait facile. Afin de répondre à cette question, nous avons procédé à une opération de drainage de la saumure par l'huile brute.

Nous avons saturé un échantillon du grès de Bentheimer en saumure suivant la procédure décrite précédemment. Bien que ce soit une saumure elle est toujours désignée, en pétrophysique, par *water*. La saturation a été effectuée *in situ* en utilisant la cellule *ErgoTech*.

La première difficulté liée à cette opération est l'ignorance de l'état de saturation que nous ne pouvons plus vérifier par pesée. La seule méthode à notre disposition pour estimer le volume poreux occupé par notre fluide est l'utilisation du signal *RMN* provenant de la calibration par *FID*. Néanmoins, un autre problème s'est posé lors de cette tentative. Pour pouvoir saturer notre échantillon de grès de Bentheimer, nous avons besoin de saturer tous les tubes en amont et en aval de la cellule contenant notre échantillon de roche. Ceci est opéré afin d'éviter de désaturer

l'échantillon de roche. Cependant, la saumure, qui est électriquement conductrice, contribue au bruit *RMN* par la loi de Lenz-Faraday. Il est bien connu que la présence d'éléments conducteurs rend très difficile, voire impossible l'acquisition d'un signal *RMN*.

Pour remédier à ce problème nous avons pensé à deux solutions relativement distinctes avec un point important en commun qui est de ne pas laisser les tubes d'injection et de récupération remplis d'air. Ces deux alternatives consistent à remplir les tubes d'eau déminéralisée ou d'huile brute. Après l'essai de la première solution, nous avons constaté que le bruit était diminué mais nous suspectons un échange ionique avec la saumure.

Les volumes des tubes d'injection et de récupération, en amont, sont de l'ordre de 2 cm³. Nous rappelons que la longueur de ces tubes dans la zone mesurable ne dépasse pas les 2.5 cm.

L'autre solution choisie est finalement de remplir ces tubes d'huile brute. La difficulté liée à celle-ci est l'évacuation de la saumure après chaque opération de drainage.

Les volumes injectés d'huile brute sont connus de deux façons. Nous faisons une lecture sur l'écran de la pompe *Gilson* utilisé dans ce but. Le flacon contenant l'huile est posé sur une balance tout au long de la procédure. La différence de masse après chaque opération d'injection est notée. En utilisant la masse volumique nous remontons au volume injecté.

Les volumes récupérés, donc évacués, de saumure sont mesurés par lecture sur une burette (éprouvette) graduée située au bout d'un tube de récupération. Il existe en effet le souci de la présence d'huile brute dans cette burette. Pour être capable de les distinguer, nous avons utilisé un agent actif nous permettant de séparer ces deux phases.

Il faut noter, donc, que pour chaque étape de drainage de la saumure par l'huile brute, nous effectuons deux injections d'huile brute, l'une pour drainer la saumure dans le milieu poreux et l'autre pour évacuer la saumure des tubes de récupération. Les deux volumes sont notés séparément.

Les étapes d'injection d'huile brute et de récupération de la saumure sont reportées sur la table IV.A.1. Notons une différence inférieure à 0.5 cm³ entre les deux volumes pour chaque étape. Cette différence peut s'expliquer par la présence de saumure que nous ne pouvions pas évacuer de la cellule par notre technique avant le drainage.

État de saturation	V huile injecté (cm ³)	V saumure récupéré (cm ³)
1	2.6	2.9
2	5.2	5.6
3	6.4	6.9
4	9.0	9.2
5	9.6	9.9

Table IV.A.1 : Volumes d'huile brute injectés et volumes de saumure récupérés.

Lors de chaque étape, nous avons effectué une mesure *CPMG*. Les données de chaque mesure ont été traitées avec les mêmes paramètres. Les distributions du temps de relaxation obtenues par cette méthode sont reportées sur la figure IV.A.15.

Le pic principal de la distribution du temps de relaxation transversale s'est déplacé de la valeur 0.5s observée sur l'étape 0, (état $S_w=100\%$), à celle de 0.08s observée sur l'étape 5, (état S_{wi}).

L'état S_{wi} désigne l'état de saturation irréductible de l'eau dans le milieu poreux. C'est l'eau à partir duquel la quantité d'eau présente dans les pores ne peut plus être évacuée.

Au fur et à mesure que le volume d'huile brute augmente dans les pores, l'amplitude du pic

principal de la saumure diminue et nous voyons apparaître la contribution de l'huile autour du temps de 0.01 s. Nous voyons apparaître le pic principal de l'huile dans l'étape 1 où 2.6 cm^3 d'huile brute ont été injectés dans l'échantillon de roche. Dans l'étape 2, le pic principal qui est à 0.15 s est une somme des contributions de la saumure et de l'huile brute. Cette contribution commune devient de plus en plus importante lorsque l'huile brute est injectée et se déplace vers les temps de relaxation les plus courts. Dans les étapes 4 et 5, où l'huile occupe respectivement 75.6 % et 77.2 % du volume poreux, nous voyons une légère contribution de la saumure aux temps de relaxation longs.

Nous passons d'une distribution des tailles de pores, caractérisée par celle du temps de relaxation de la saumure, à une distribution des tailles des molécules (longueur des chaînes des hydrocarbures) mais pas uniquement puisqu'il subsiste encore plus de 20 % de saumure.

Nous connaissons les quantités d'huile brute et de saumure grâce aux mesures effectuées lors de l'injection et de la récupération. Mais si nous essayons de retrouver la table IV.A.1 uniquement à partir des courbes de la figure IV.A.15, nous ne pourrions pas le faire. Nous ne pouvons pas utiliser la courbe de l'étape 0 pour retrouver la quantité d'huile brute ou de saumure dans l'étape 1.

Ceci nous a poussés à mettre en place une nouvelle méthode dite de *RMN* à deux dimensions, qui nous permettra de distinguer les fluides qui saturent un milieu poreux et de pouvoir remonter aux saturations relatives. Cette méthode sera décrite et discutée dans la partie suivante.

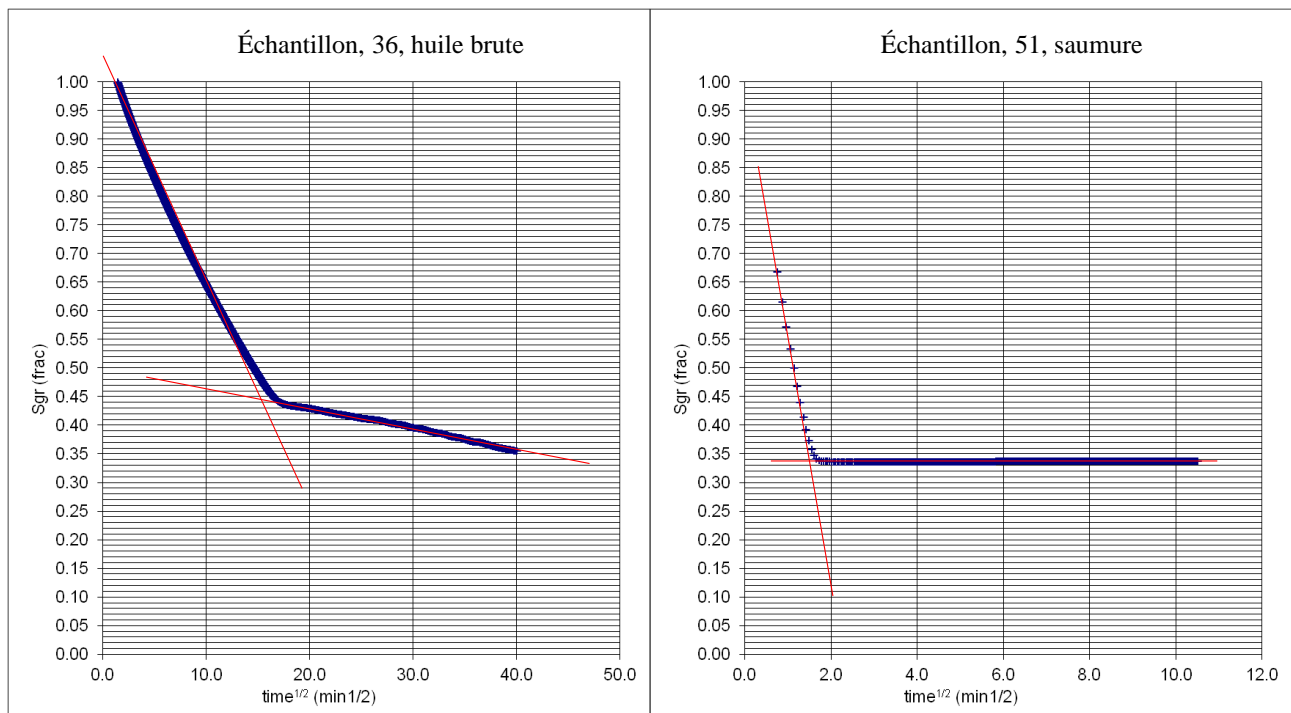


Figure IV.A.14 : Mesures S_{gr} effectuées sur deux échantillons saturés en huile brute et en saumure séparément. La fraction décroît plus rapidement dans le cas de la saumure et atteint un plateau après l'intersection de la tangente aux premiers points et de l'asymptote parfaitement horizontale. Dans le cas de l'huile brute l'intersection de la tangente et de l'asymptote se situe à une valeur supérieure et la fraction ne cesse de décroître plus lentement. Cette roche est plus mouillable à l'eau qu'à l'huile brute.

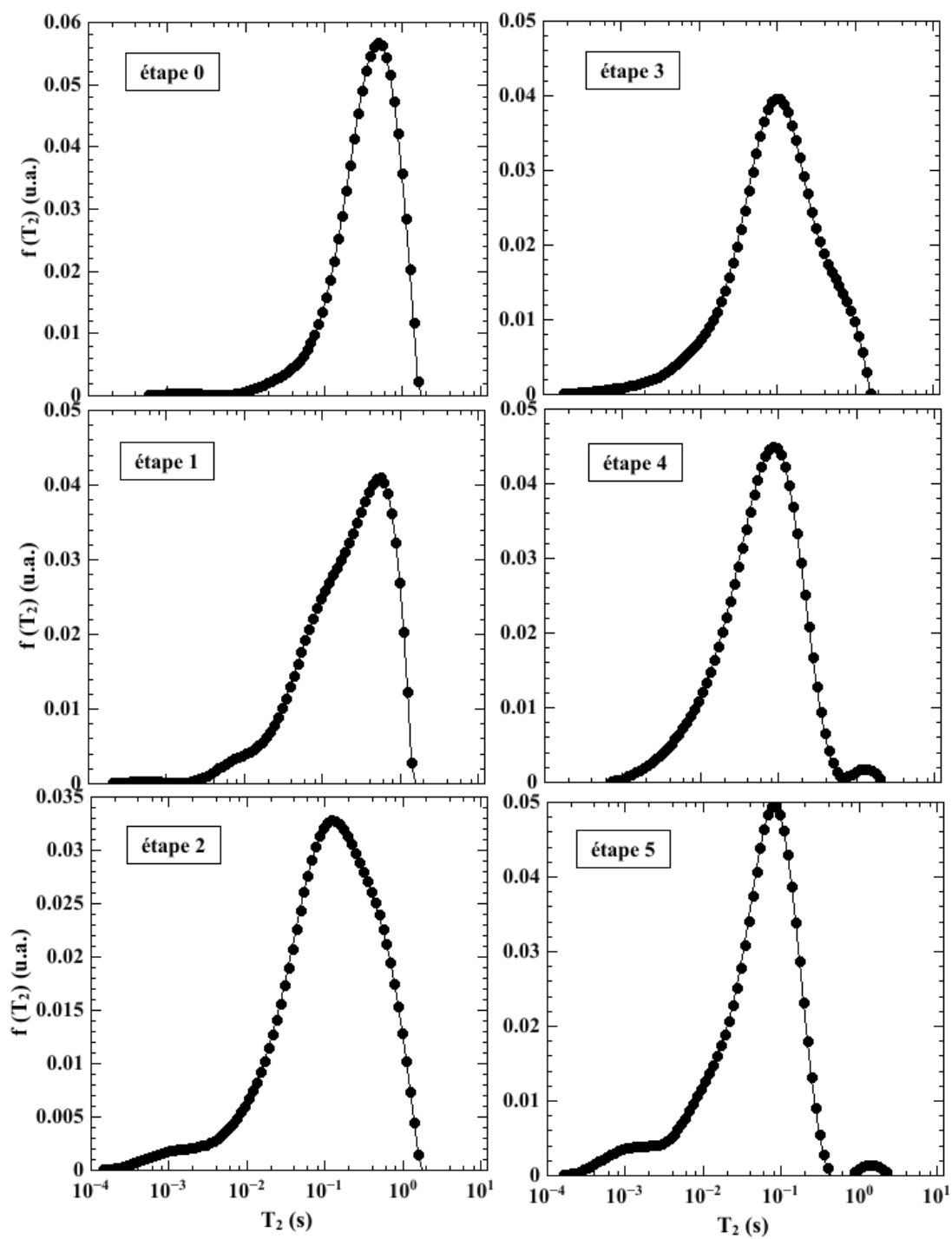


Figure IV.A.15 : Distributions des T_2 lors du drainage de la saumure par l'huile brute.

B. Mesures *RMN* à deux dimensions :

Sur la figure IV.A.15, nous avons montré la variation des distributions du temps de relaxation transversale pour un échantillon de grès Bentheimer saturé au départ avec de la saumure qui est ensuite drainée par l'huile brute. Nous avons vu qu'à partir de la première étape, nous ne pouvons plus corrélérer la distribution à la distribution des tailles des pores, en nous basant uniquement sur la loi d'échange biphasique rapide, ou sur la distribution des longueurs de chaînes. Nous ne pouvons pas non plus remonter aux saturations relatives, c'est-à-dire aux volumes des pores occupés par la saumure et l'huile brute, à partir de cette seule distribution bien que la décroissance de l'aimantation puisse s'écrire formellement:

$$M(t) = M_0 \left\{ \sum_{saumure} f_{saum}(T_2) e^{-t/T_{2, saum}} + \sum_{huile} f_{huile}(T_2) e^{-t/T_{2, huile}} \right\} \quad (39)$$

où f_{saum} représente la fraction volumique de la saumure et f_{huile} la fraction volumique de l'huile.

Si nous ne pouvons pas remonter aux saturations par des mesures *RMN* à une dimension, il nous faut donc absolument ajouter une dimension supplémentaire dans l'acquisition des mesures *RMN*. Nous avons opté pour la diffusion comme dimension supplémentaire. Cette diffusion est mesurée grâce à des séquences adaptées permettant de mesurer le déphasage cumulé des spins dans un champ magnétique dont l'inhomogénéité est contrôlée par des gradients de champ magnétique. De plus, ces gradients sont appliqués sous forme d'impulsions permettant de mesurer ce déphasage entre deux applications successives de ces gradients séparées par un temps d'évolution Δ (≈ 30 ms) pendant laquelle la diffusion déphase les spins. On a déjà décrit la séquence de gradient de champ pulsé au début de ce chapitre. D'après la loi de Stokes-Einstein, la diffusion moléculaire des différents fluides est différente. Elle ne dépend pas uniquement de la viscosité du fluide mais aussi de la taille des molécules. À cela s'ajoute la dynamique transitoire de ces fluides protonés aux différentes interfaces. Cette dynamique nous permettra de distinguer les fluides dans un état de saturation biphasique, voire triphasique.

Notre but est non seulement de mesurer la distribution de ces coefficients de diffusion, qui est un indice de la dynamique des protons des fluides, mais aussi d'associer cette distribution à celle des temps de relaxation transversale. Pour cela nous avons besoin de modifier les séquences *RMN* traditionnelles de mesure des temps de relaxation T_2 . Il existe dans la littérature trois séquences *RMN 2D* de base qui nous permettent d'obtenir des informations sur le spectre de corrélation du coefficient de diffusion et du temps de relaxation transversale D - T_2 . La première partie de ces séquences concerne la référence « *DE* », pour *diffusion editing*, qui décrit l'utilisation d'un codage de phase des spins par le biais d'un échantillonnage temporel éditant les amplitudes des données des échos de spin et qui fournit des informations sur la diffusion (HÜRLIMANN, 2002). La première séquence est la « *CPMG DE* » qui est constituée d'une *CPMG* avec les deux premiers temps inter-échos plus élevés que les autres. Cette séquence est principalement utilisée dans les puits, car elle ne demande pas la puissance nécessaire pour activer des gradients. Elle est basée sur la possibilité, très ancienne (ABRAGAM, 1961) de mesurer le coefficient de diffusion via la mesure du temps de relaxation T_2 . Il faut pour cela faire varier le temps inter-échos. On a représenté sur la figure IV.B.1 un schéma décrivant cette séquence. L'intervalle de temps t_E représente le temps inter-échos long qui fournit la sensibilité à la diffusion. τ représente le temps inter-échos court, choisi pour minimiser les effets du gradient sur le temps de relaxation T_2 . La deuxième séquence, « *SE DE* », est utilisée

pour les mesures avec un temps de diffusion long en présence d'un gradient de champ fixe. Cette séquence n'est pas très facile à mettre en place en laboratoire mais elle est aussi utile dans les mesures en puits. Son diagramme est reporté sur la figure IV.B.2. La troisième séquence est la « *PFG-SE DE* », qui est une adaptation de la « *SE DE* » pour des expériences en laboratoire. Son diagramme est reporté sur la figure IV.B.3. (HÜRLIMANN et al, 2002a, b)

Les deux premières séquences sont utilisées en présence d'un gradient de champ magnétique permanent. La troisième séquence, comme son nom l'indique, est utilisée avec des gradients de champ magnétique pulsés. C'est celle qui donne les meilleurs résultats avec l'appareil dont nous disposons.

Nous avons vu dans les chapitres précédents qu'il existait des distributions de coefficients de diffusion et des temps de relaxation. Ces distributions se conservent naturellement à deux dimensions. Mais les informations structurales et dynamiques s'enrichissent par les multiples possibilités de corrélation existantes entre ces informations. D'un point de vue formel, l'expression de la décroissance de l'aimantation en fonction des paramètres temporels, pour la *CPMG*, et de diffusion peut toujours s'écrire dans le cas de cette séquence :

$$M(x, \tau) = \iint dT_2 dD f(T_2, D) \exp\left\{\frac{-\tau}{T_2}\right\} \exp\left\{-\gamma^2 g^2 \delta^2 \left(\Delta - \frac{\delta}{3}\right) D\right\} \exp\left\{\frac{-\Delta + \delta}{T_1} - 2\delta \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right\} \quad (40)$$

Dans cette expression,

$$K_2(t, T_2) = \exp(-\tau/T_2) \quad (41)$$

est le noyau correspondant au processus de relaxation transversale et

$$K_D(x, D) = \exp\left\{-\gamma^2 g^2 \delta^2 \left(\Delta - \frac{\delta}{3}\right) D\right\} \exp\left\{\frac{-\Delta + \delta}{T_1} - 2\delta \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right\} \quad (42)$$

est le noyau gaussien correspondant à l'atténuation du signal *RMN* par la diffusion.

Nous noterons par la lettre x la première variable que nous ferons varier dans notre expérience. Dans notre séquence x peut être aussi bien la durée de l'impulsion du gradient δ , le temps séparant ces impulsions $\Delta \gg \delta$ ou l'intensité de l'impulsion elle-même g . Il faut néanmoins donner les limites de cette méthode. Parmi elles, nous mentionnons la diffusion restreinte qui aura tendance à limiter l'échelle de temps maximale d'information pour la diffusion. En effet, cette diffusion restreinte homogénéisera le propagateur de diffusion sur la taille de pore considérée. *P. Callaghan* s'est servi de cette diffusion restreinte pour obtenir de véritables figures de diffraction *RMN* qui ont permis de mesurer des informations spatiales donnant des facteurs de structure et de tailles de pores (CALLAGHAN, 1991a, 2011). Cette séquence est de toute façon limitée par les relaxations transversale et longitudinale. Il faut donc que la décroissance de l'aimantation soit due essentiellement au déphasage cumulé sur tous les chemins de diffusion et non par la relaxation. C'est la limite principale de cette technique qui demande finalement des temps de relaxation longs. Pour être plus précis, il faut que les conditions suivantes soient respectées :

$$T_2 < T_1, \delta \ll \Delta \text{ et } \Delta < T_1 \quad (43)$$

Dans ces conditions, le noyau $K_D(x, D)$ se simplifie :

$$K_D(x, D) = \exp\left\{-\gamma^2 g^2 \delta^2 \left(\Delta - \frac{\delta}{3}\right) D\right\} \quad (44)$$

C'est cette expression qui a été trouvée initialement par Stejskal et Tanner (STEJSKAL et TANNER 1965). Nous renvoyons le lecteur à l'annexe C où nous montrons par deux méthodes différentes comment on peut retrouver cette expression.

Les valeurs de la durée de l'impulsion du gradient δ et du temps séparant ces impulsions Δ sont 6 ms et 30 ms, respectivement. Nous pouvons noter la grande différence entre ces durées et celles utilisées dans les expériences de relaxation qui sont de l'ordre de quelques microsecondes. Ces différences sont dues aux temps de montée et de descente des courants dans les bobines de gradient qui sont forcément plus longs que ceux requis dans les impulsions de radio-fréquence. Si nous reprenons les figures des fluides en confinement, nous pouvons considérer que ces temps restent petits devant le temps de relaxation transversale moyen et aussi devant celui de relaxation longitudinale moyen. Rappelons que pour l'huile brute en confinement, la moyenne logarithmique du temps de relaxation transversale est de l'ordre de 70 ms.

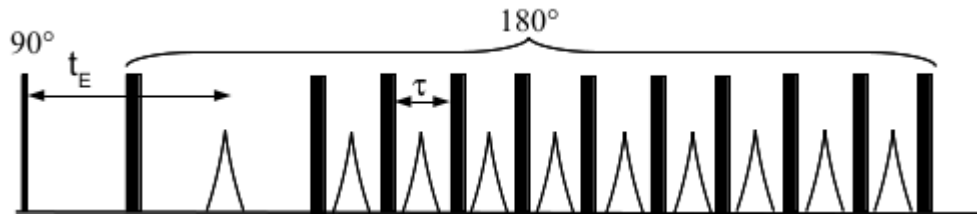


Figure IV.B.1 : Diagramme de la séquence de pulses modifiée « CPMG-DE ».

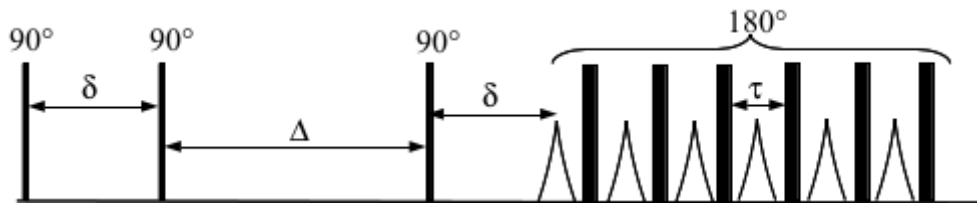


Figure IV.B.2 : Diagramme de la séquence à échos stimulés « SE-DE ».

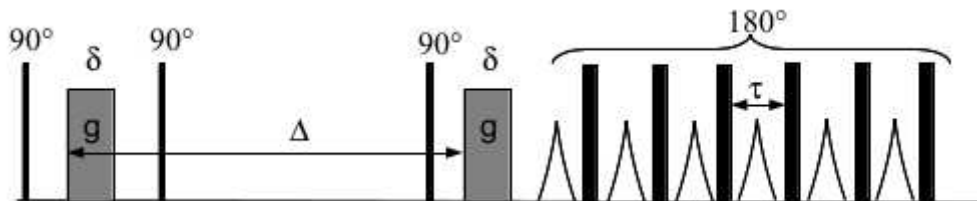


Figure IV.B.3 : Diagramme de la séquence à échos stimulés avec gradients de champ pulsés « PFG-SE DE »

Cette technique de RMN à deux dimensions a été introduite par M. Hürlimann en 2002 (HÜRLIMANN et al, 2002a, b, 2004 ; FLAUM et al, 2005). On a reporté sur la figure IV.B.4 le premier exemple d'application en puits. Le fluide mouillant (généralement l'eau) se manifeste par une absence de corrélation des processus surfaciques à petite échelle (T_2) et volumiques à grande échelle (diffusion, D) : le signal RMN à deux dimensions s'organise donc sur une ligne horizontale. En revanche, le fluide non mouillant (en général l'huile), présente un comportement linéairement corrélé en $D \propto T_2$ du fait qu'il n'y a plus de composante surfacique à petite échelle.

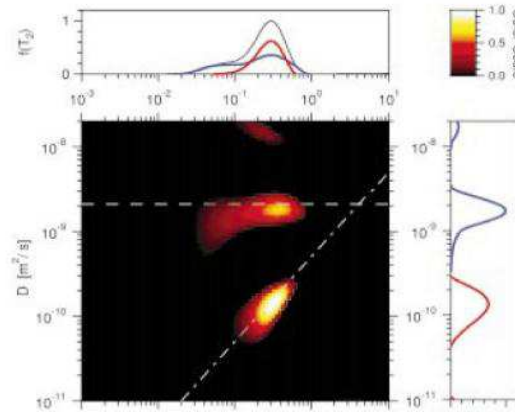


Figure IV.B.4 : Exemple de spectre de corrélation de spin à deux dimensions D - T_2 réalisée en puits (MUTINA et HÜRLIMANN et al, 2002c).

Cependant, cette technique RMN à deux dimensions est très sensible au bruit et requiert, de plus, l'utilisation de méthodes d'inversion complexes. Par exemple, l'interprétation des enregistrements RMN en puits n'est généralement pas unique et les incertitudes sur les calculs sont peu développées, faute d'avoir accès entre autres aux paramètres d'inversion, de polarisation et de sommations des données.

Nous voyons immédiatement, sur cette dernière figure, les intérêts principaux de ce spectre de corrélation de spins à deux dimensions (D - T_2) qui permettent de :

- Comparer les dynamiques moléculaires à des échelles de longueurs différentes (nm - μ m)
- Identifier les différentes espèces moléculaires (saumure/ huile / boue de forage et éventuellement le gaz)
- Caractériser la mouillabilité *in situ* de la manière suivante (HÜRLIMANN et al, 2003) :
 - Un fluide non mouillant montrera une corrélation linéaire $D \propto T_2$ (ou $T_1 \propto 1/\eta$) comme c'est le cas pour les fluides en volume.
 - Un fluide mouillant montrera une absence de corrélation de D à T_2 , donc une ligne horizontale sur le spectre de corrélation.

1. Validation de la séquence de mesure D - T_2 à deux dimensions :

Notre séquence est composée de deux parties l'une mesurant la diffusion et l'autre la relaxation comme celle représentée par le diagramme de la figure IV.B.3. La partie appelée *diffusion editing* est aussi décrite dans la littérature par le terme d'échos stimulés. Elle est composée de deux impulsions de gradient de champ magnétique de même amplitude et de même signe et d'une troisième centrée entre les deux d'une amplitude nettement inférieure appelée *spoiler*. Cette partie est ensuite suivie d'une simple séquence CPMG. Le principal avantage de cette séquence vient du fait que le facteur limitant de la relaxation vient de T_1 et non de T_2 . Ceci améliore largement les utilisations en milieux poreux car nous avons alors $T_1 \gg T_2$. Elle a également un autre avantage lié aux composantes de l'appareil. Cette séquence nous évite d'appliquer un gradient de champ magnétique permanent pendant la durée de la séquence. Afin de la tester, nous avons introduit un échantillon de saumure en volume dans la sonde de mesure de notre appareil.

Le cycle de phase que nous avons appliqué à notre séquence est celui qui a été publié (HÜRLIMANN et al, 2002b). Ce cycle de phase est indispensable pour faire marcher la séquence. Il permet d'éliminer les inhomogénéités de phase qui donnent des biais importants dans les comportements asymptotiques des données acquises. C'est un peu la clé qui permet de faire marcher une séquence RMN. Il est rarement donné dans la littérature.

ϕ_1	ϕ_2	ϕ_3	ϕ_{180}	ϕ_{acq}
0	0	0	$\pi/2$	π
π	0	0	$\pi/2$	0
0	π	0	$\pi/2$	0
π	π	0	$\pi/2$	π
0	0	π	$\pi/2$	0
π	0	π	$\pi/2$	π
0	π	π	$\pi/2$	π
π	π	π	$\pi/2$	0
$\pi/2$	0	0	0	$\pi/2$
$-\pi/2$	0	0	0	$-\pi/2$
$\pi/2$	π	0	0	$-\pi/2$
$-\pi/2$	π	0	0	$\pi/2$
$\pi/2$	0	π	0	$-\pi/2$
$-\pi/2$	0	π	0	$\pi/2$
$\pi/2$	π	π	0	$\pi/2$
$-\pi/2$	π	π	0	$-\pi/2$

Table IV.B.1 : Cycle de phases utilisé avec la séquence PFG-SE DE. Les phases, ϕ_1 , ϕ_2 et ϕ_3 , correspondent aux trois premiers pulses $\pi/2$, la phase ϕ_{180} , correspond à tous les pulses π et la phase ϕ_{acq} correspond au pulse d'acquisition.

La séquence programmée sur le logiciel *RiNMR* de notre instrument (*Oxford Instrument*) concerne uniquement une seule variable indépendante x de l'équation 44. il est nécessaire d'explorer plusieurs valeurs de cette variable jusqu'à ce que le signal RMN s'annule. Nous avons écrit le script nécessaire pour effectuer cette opération. Ce script récupère un fichier contenant les valeurs de la variable, exécute la séquence et sauvegarde les données acquises.

Rappelons que la variable indépendante x peut être aussi bien la durée de l'impulsion du gradient δ , le temps séparant ces impulsions Δ ou l'intensité de l'impulsion elle-même g . Pour la mesure de validation effectuée sur la saumure en volume, la variable indépendante choisie a été la durée d'impulsion δ .

a) Notre séquence de base :

La séquence de base pour réaliser un spectre D - T_2 est schématisée sur la figure IV.B.3. Elle se compose d'une partie initiale d'échos stimulés pour mesurer le coefficient de diffusion. Dans cette partie initiale, des impulsions de gradients de durée δ (1–5 ms) et d'intensité g croissante (0 – 50 G/cm) sont appliqués pour coder l'espace. Cette partie est parfaitement adaptée aux cas des liquides dans les milieux poreux où l'on a $T_2 \ll T_1$. Les impulsions successives de 90° permettent de stocker l'aimantation pendant un temps Δ de l'ordre de 20 à 40 ms le long de l'axe z , et donc de prendre T_1 et non T_2 comme facteur limitant de relaxation. La deuxième partie de la séquence consiste en la séquence classique de spin échos (CPMG) pour mesurer la distribution des T_2 . Parmi les différents scénarios possibles, deux sont réellement employés. Le premier scénario consiste à enregistrer les

signaux RMN pour un échantillonnage restreint de valeurs de δ et un grand nombre d'échos (1000 - 12000) séparés par une valeur τ (250 μ s – 500 μ s) jusqu'à une durée de 12 s pour échantillonner toute la distribution des T_2 . Le deuxième scénario consiste à échantillonner d'abord l'intensité des gradients g (0 – 50 G/cm) puis celui des valeurs de τ . Nous avons réalisé ces deux scénarios, mais le deuxième s'avère mieux adapté aux cas des fluides pétroliers très visqueux. Naturellement, il y a d'autres parties dans la séquence, notamment le cycle de phase qui est indispensable pour corriger les différents défauts d'inhomogénéités des champs magnétiques locaux.

Dans les puits, le problème est différent, car il est impossible de descendre la puissance nécessaire pour appliquer les impulsions de gradients. La première partie de la séquence d'édition de la diffusion est donc remplacée par la vieille séquence d'échos de Hahn avec un temps inter-échos t_E très long entre les impulsions de 180° (voir figure IV.B.1). Autrement dit, on mesure le coefficient de diffusion par l'intermédiaire de la mesure de T_2 due aux inhomogénéités du champ magnétique. Cette partie pouvant être séparée des autres composantes de volume et de surface de T_2 car elle dépend quadratiquement de ce temps inter-échos t_E .

b) Un premier exemple d'application, le cas de la saumure en volume à pression et température ambiantes

Nous représentons sur les figures IV.B.5 et 6 le premier exemple que nous avons réalisé de la séquence RMN à deux dimensions sur la saumure en volume. Cet exemple représente notre expérience de validation, dont les résultats connus à l'avance, permettent de vérifier l'ensemble de la procédure.

Nous avons choisi ici le premier scénario où nous faisons varier le temps d'application δ de la durée des impulsions de gradient. Nous voyons sur la figure IV.B.5, la matrice de l'aimantation transverse à deux dimensions pour l'échantillonnage de valeur de δ et de temps inter-échos τ .

C'est précisément cette matrice que nous devons inverser, avec notre propre programme d'inversion de la transformée de Laplace adapté à la séquence, pour obtenir le spectre de corrélation des spins D - T_2 . Pour mieux nous rendre compte de l'importance du bruit aux temps longs sur les deux axes, nous avons représenté aussi les projections de cette aimantation le long des deux axes. Nous avons représenté sur la figure IV.B.6, le spectre de corrélation D - T_2 finalement obtenu à la suite de l'inversion de la matrice de la figure IV.B.5.

Comme attendu, nous obtenons un spectre très simple centré sur un point où nous retrouvons les valeurs $D = 2.2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ et $T_2 = 2.5 \text{ s}$ typiques de l'eau à 25 °C conformément aux résultats de la littérature. Le spectre est codé en lignes de niveau de couleurs différentes qui jouera son rôle en présence de plusieurs pics dont les intensités sont codées par ces lignes de niveau.

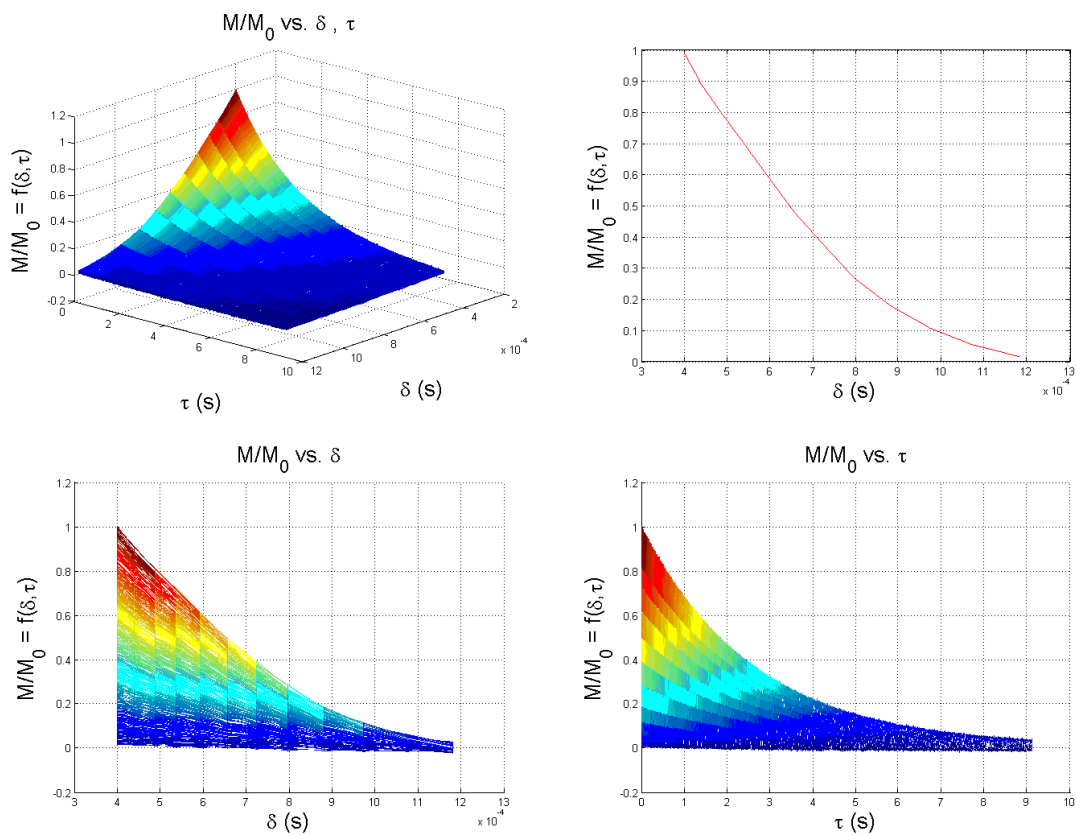


Figure IV.B.5 : Matrice de données RMN 2D pour la saumure en volume, et ses projections

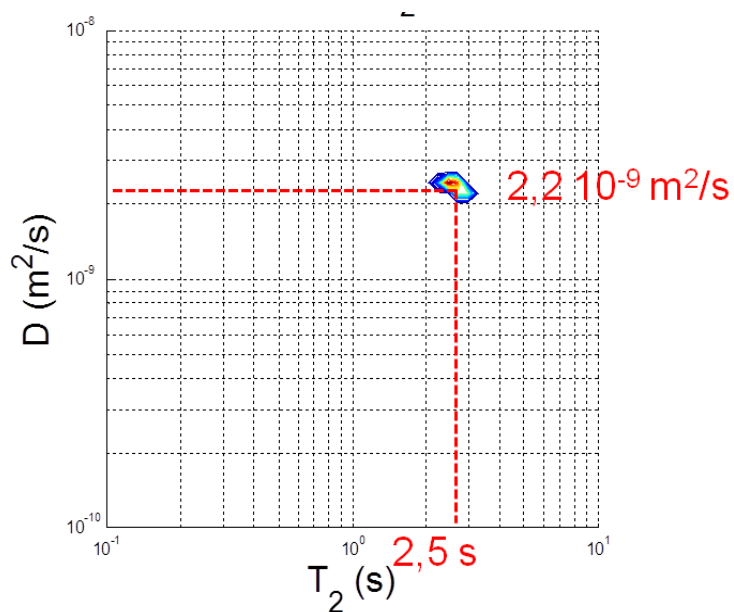


Figure IV.B.6 : Spectre de corrélation $D-T_2$ de la saumure en volume

c) Un deuxième exemple d'application, le cas de la saumure en confinement à pression et température ambiantes

Nous représentons sur la figure IV.B.7, le spectre de corrélation D - T_2 de la saumure confinée dans les pores du grès de Bentheimer. Du fait de la contribution des processus de relaxation de surface et de la mouillabilité des parois des pores à l'eau, les résultats sont naturellement très différents de ceux de la saumure libre. Tout d'abord, nous observons une grande distribution des T_2 , conforme à ce que nous avons observé sur la figure IV.A.11 dans le cas de l'expérience à une dimension. Le pic principal de la distribution $T_2=0.75$ s est précisément le même que dans le cas à un dimension, mais il y a une information supplémentaire ici à savoir que le coefficient de diffusion D reste indépendant de T_2 . Ce qui est typique de la mouillabilité de l'eau vis-à-vis de la surface des pores de silice du grès. Nous voyons, ici, l'intérêt des lignes de niveau.

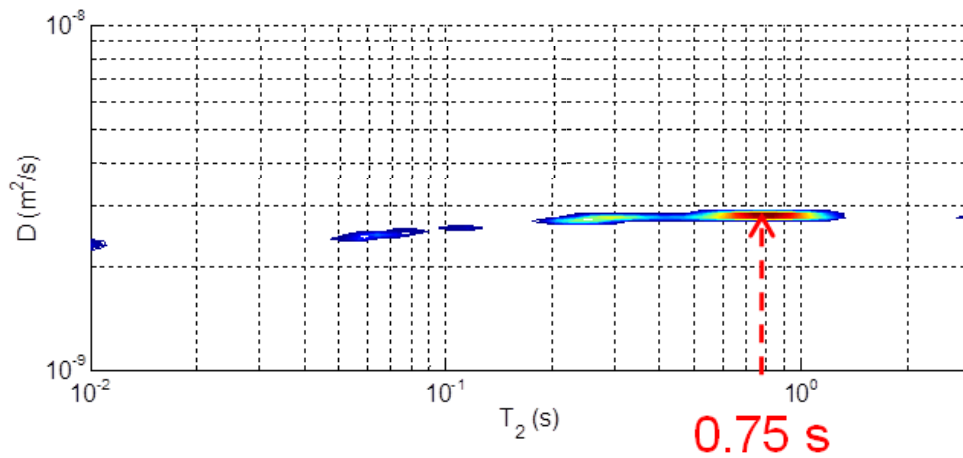


Figure IV.B.7 : Spectre de corrélation D - T_2 de la saumure en confinement

d) Remarque importante :

Cette séquence fonctionnant parfaitement, nous l'avons donc appliqué aux cas des autres fluides pétroliers et notamment les huiles. Cependant les nombreux essais que nous avons faits sur des huiles de synthèse et aussi de l'huile brute ont donné des artefacts typiques de ceux créés par les courants de Foucault qui créent des déphasages parasites sur les FID , comme la projection de la matrice des données peut le montrer sur la figure IV.B.8.

Notons que cette figure a été obtenue en variant l'amplitude du gradient de champ magnétique. Rappelons que le temps de relaxation de l'huile est petit devant celui de la saumure, ce qui complique l'utilisation de la séquence. Dans la crainte de ne pas explorer assez de valeurs de l'atténuation du signal RMN par la diffusion, nous avons fait le choix de remplacer la variable indépendante x par l'amplitude du gradient g .

Nous pensons que l'effet dû aux courants de Foucault est conjugué avec l'effet de l'inhomogénéité du champ magnétique dans les pores. Ces derniers modifient l'écriture du noyau de l'équation 44 où la contribution de la variable g n'est plus unique mais conjuguée à celle de l'inhomogénéité du champ magnétique créé dans le milieu poreux qui sera représentée par le vecteur g_0 . Le comportement quadratique de variable g , représentant le gradient du champ magnétique, sera considéré comme un produit scalaire du vecteur g par lui-même. La contribution de g_0 sera opposée à celle de g par l'effet de la loi de Lenz-Faraday. Nous remplacerons, donc, $g.g$ par

$(\mathbf{g}-\mathbf{g}_0) \cdot (\mathbf{g}-\mathbf{g}_0)$. Le dernier produit scalaire est égal à $g^2 + g_0^2 - 2g g_0 \cos(\mathbf{g}, \mathbf{g}_0)$. En plus d'ignorer l'amplitude de ce champ magnétique g_0 , nous ignorons également son orientation dans notre système. Nous avons donc dû trouver une autre séquence mieux adaptée aux fluides pétroliers de viscosités plus élevées.

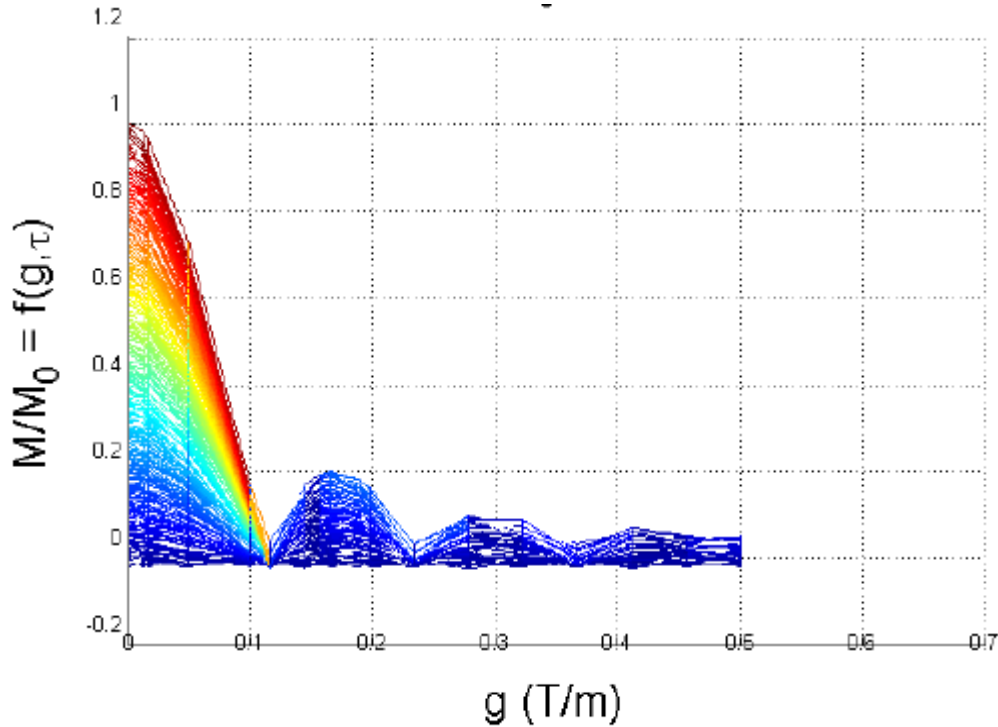


Figure IV.B.8 : Projection de la matrice des données sur l'axe des gradients

e) Choix d'une nouvelle séquence $D-T_2$ permettant d'éviter les effets des courants de Foucault

Le problème des courants de Foucault et de l'inhomogénéité du champ magnétique dans le milieu poreux est bien connu dans le cas où les gradients de champ magnétique sont importants. Lorsque la viscosité devient très importante comme dans le cas de l'huile brute, il est nécessaire d'appliquer des gradients plus forts pour obtenir une dynamique de décroissance des échos dans la séquence d'échos stimulés. Pour créer ces gradients élevés, il faut donc appliquer des courants importants, il en résulte des perturbations de champs magnétiques induits qui peuvent persister longtemps après l'application des impulsions et provoquer ainsi des déphasages non prévus des FID aux temps longs. Nous nous en sommes aperçu en suivant le déphasage de ces FID au cours de l'acquisition. Une recherche exhaustive dans la littérature nous a permis d'adopter la séquence suivante du spectre $D-T_2$ avec échos stimulés et gradients bipolaires (figure IV.B.9). Le choix des gradients bipolaires ($+g$ et $-g$) permet d'annuler de manière simple les effets de l'inhomogénéité du champ magnétique et réduit les effets des courants de Foucault. (COTTS et al, 1989 ; LATOUR et al, 1993 ; PRICE, 1997, 1998, 2009 ; SUN et al, 2003)

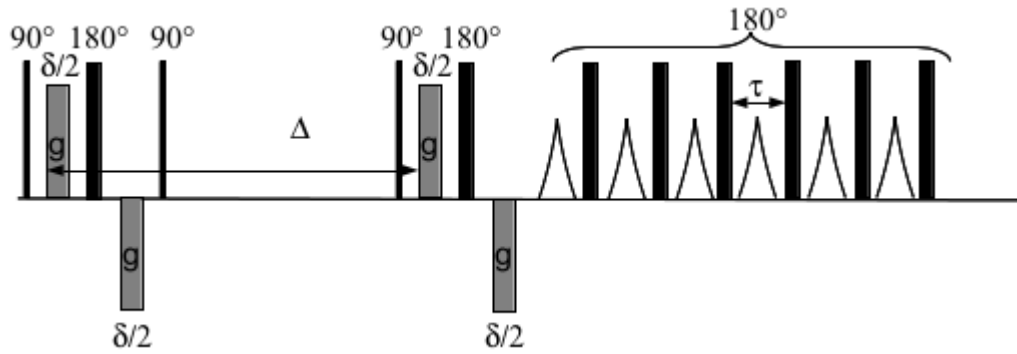


Figure IV.B.9 : Séquence d'acquisition des spectres de corrélation à deux dimensions D-T2 adaptée au cas des fluides visqueux avec échos stimulés et gradients bipolaires

Du point de vue de l'inversion, nous avons utilisé le même noyau que pour la précédente séquence. Néanmoins, la présence de gradients de champ magnétique de signe négatif et l'ajout de *pulses* π de rephasage a nécessité la modification du cycle de phases. Notre cycle de phase est reporté sur la table IV.B2.

90°	180°	90°	90°	180°	acq
0	$\pi/2$	0	0	$\pi/2$	0
0	$\pi/2$	π	0	$\pi/2$	π
0	$\pi/2$	0	π	$\pi/2$	π
0	$\pi/2$	π	π	$\pi/2$	0
0	$\pi/2$	$\pi/2$	$\pi/2$	$\pi/2$	0
0	$\pi/2$	$3\pi/2$	$\pi/2$	$\pi/2$	π
0	$\pi/2$	$\pi/2$	$3\pi/2$	$\pi/2$	π
0	$\pi/2$	$3\pi/2$	$3\pi/2$	$\pi/2$	0

Table IV.B.2 : Cycle de phase de notre nouvelle séquence.

f) Validation de la nouvelle séquence D-T₂ :

Nous avons validé cette nouvelle séquence sur une série d'huiles de synthèse de viscosités croissantes élaborées au sein du laboratoire de *Total*. Nous avons ainsi choisi l'échantillonnage de viscosités suivant : {1.46, 4, 12, 17, 35 et 40 cp}. Nous avons obtenu dans chaque cas des matrices à deux dimensions $M_x(g, \tau)$ du type de celles représentées sur la figure IV.B.10. Nous avons varié ici les intensités du gradient de champ magnétique dans un intervalle {0, 45 G/cm}. Nous voyons sur les projections, sur la dimension g, qu'il n'y a plus les oscillations parasites dues aux effets des courants de Foucault et de l'inhomogénéité du champ magnétique. Nous notons également que le niveau de bruit reste faible. Outre la vraisemblance des coefficients de diffusion obtenus, nous pouvons également vérifier la proportionnalité de D avec T_2 qui est typique de ce que nous attendons pour un fluide en volume. En effet, cette linéarité maintes fois observée dans la littérature vient des définitions mêmes des coefficients de diffusion D et de la contribution principale de T_2 qui suivent la loi de Stokes-Einstein.

$$\begin{cases} D = \frac{kT}{6 \pi R \eta(T)} \\ T_2 = \frac{3kT}{\langle \omega_{dip}^2 \rangle 4 \pi R^3 \eta(T)} \end{cases} \quad (45)$$

La relation de comportement $D \propto T_2 \propto 1/\eta$, provient de la dépendance avec la viscosité de ces deux observables. C'est bien ce que nous observons sur la figure IV.B.12 qui est obtenue en prenant les centres de masse des courbes des différentes huiles qui sont reportées sur la figure IV.B.11 et en les reportant sur la même figure. La droite de régression linéaire correspond d'ailleurs à la droite de calibration utilisée par les différents contractants (*Schlumberger, Baker, Halliburton...*). Cette linéarité parfaite et les valeurs de D et T_2 observées valident la nouvelle séquence utilisée.

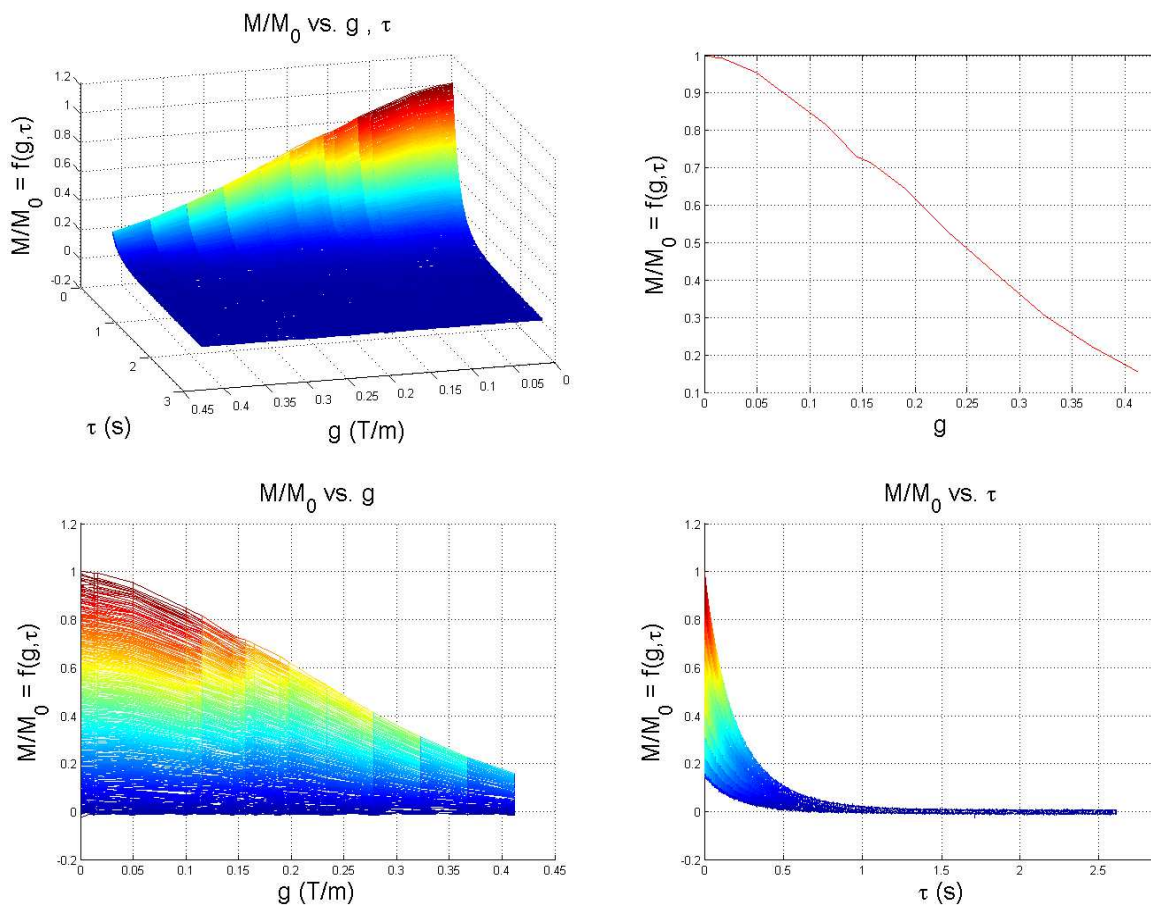


Figure IV.B.10 : Exemple d'application de la séquence d'acquisition du spectre D - T_2 par échos stimulés avec gradients bipolaires pour une huile de synthèse de 12 cp.

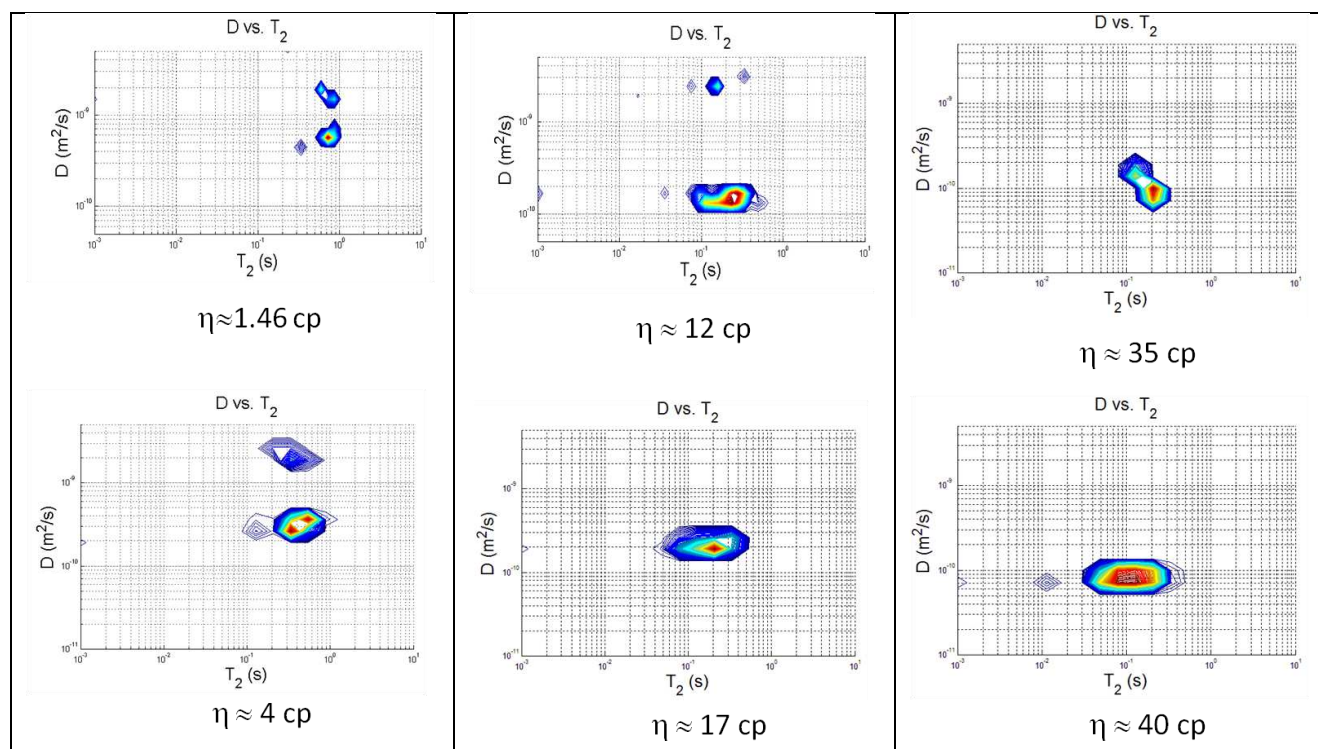


Figure IV.B.11 : Spectres de corrélation à deux dimensions D - T_2 d'huile de synthèse de viscosités croissantes à 25°C obtenues par application de la séquence d'échos stimulés avec gradients bipolaires.

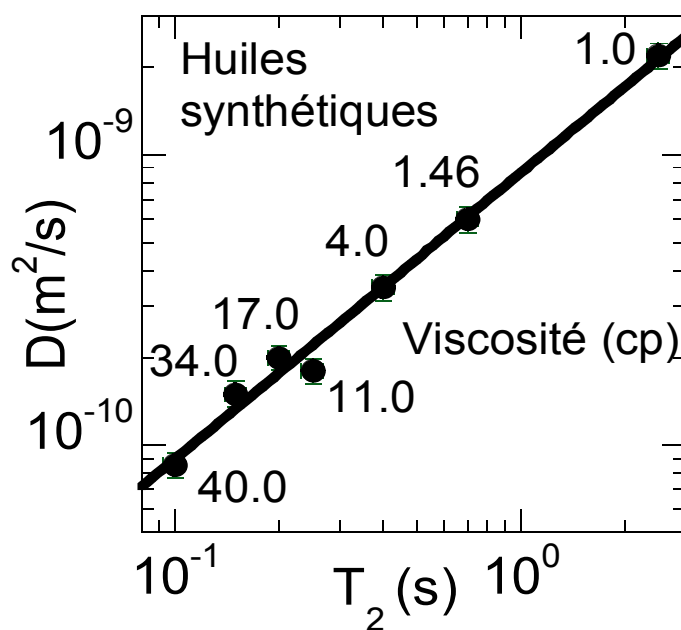


Figure IV.B.12 : Variation D - T_2 obtenue en prenant les centres des distributions des spectres de corrélation D - T_2 d'huiles de synthèse de viscosité croissantes et la droite de calibration utilisée par les différents contractants et dans la littérature.

2. Utilisation de la séquence de mesure à deux dimensions sur les fluides pétroliers :

a) Le spectre de corrélation de l'huile brute :

Après la validation de cette séquence sur des huiles de synthèse, il est nécessaire de vérifier le comportement de cette séquence pour de l'huile brute dans ses deux états « en volume » et en « confinement ». Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure IV.B.13.

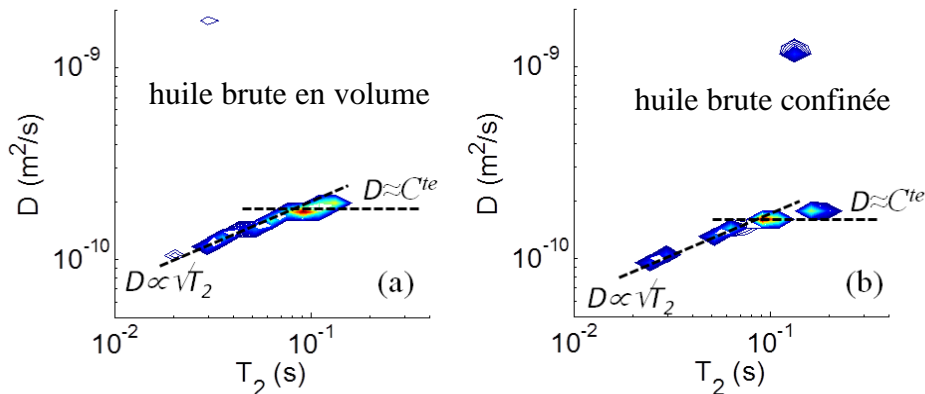


Figure IV.B.13 : Spectres de corrélation D - T_2 de l'huile brute en volume (a) et en confinement (b) réalisés à l'aide de la séquence d'échos stimulés avec gradients bipolaires. Dans chaque cas, on a représenté une loi de puissance $D \propto \sqrt{T_2}$ qui passe par les points expérimentaux.

En observant les deux spectres de corrélation D - T_2 , nous notons leur ressemblance frappante. Nous voyons la même corrélation entre le coefficient de diffusion D et le temps de relaxation T_2 . La corrélation linéaire entre ces deux paramètres n'est plus observée. À la place, c'est une évolution en loi de puissance qui est observée $D \propto T_2^\zeta$ où $\zeta \approx 0.5$ aux temps de relaxation T_2 courts. Aux temps de relaxation longs, le coefficient de diffusion n'est plus corrélé au temps T_2 . En général, ce dernier comportement est caractéristique d'un phénomène de mouillabilité des surfaces. Ceci est envisageable dans le cas de l'huile brute en confinement, mais pas de l'huile en volume. Nous y reviendrons dans le prochain chapitre.

Nous nous apercevons, donc, que les effets du confinement sont très faibles dans le cas présent. Nous remarquons juste une légère diminution des valeurs des coefficients de diffusion et des temps T_2 . Ce comportement est tout à fait conforme à ce que nous avons déjà observé lors de nos expériences à une dimension. La relaxation de volume l'emporte ici sur celle de surface.

Cette loi de puissance n'est pas un résultat aberrant et peut s'expliquer par la présence d'asphaltène ($\approx 9\%$) qui vient perturber la dynamique des molécules étudiées. Nous voyons donc que la valeur de l'exposant ζ dans la relation $D \propto T_2^\zeta$ peut donner des informations chimiques importantes sur la nature des huiles étudiées. Cette idée a été introduite dans un article récent de M. Hürlimann (HÜRLIMANN, 2008) dont nous avons représenté les résultats sur la figure IV.B.14. Dans cet article, l'auteur a classé les différentes huiles étudiées en différentes classes :

- Classe 1 : huiles riches en saturés
- Classe 2 : huiles riches en aromatiques
- Classe 3 : huiles contenant de l'asphaltène.

Nous trouvons bien une valeur de $\zeta = 0.5$ pour les huiles de classe 3, ce qui conforte notre résultat.

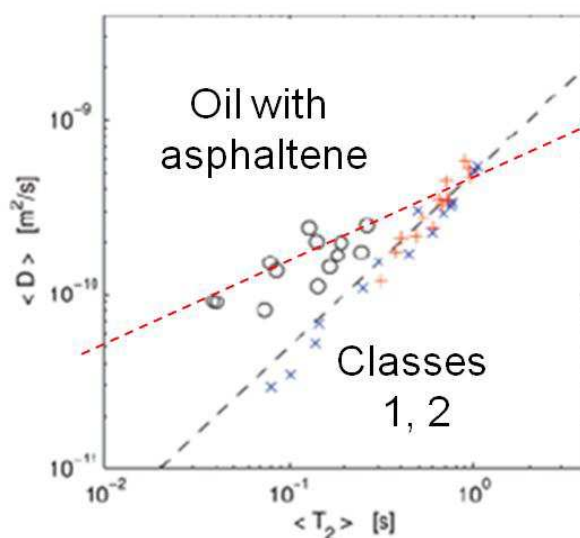


Figure IV.B.14 : Spectres de corrélation D - T_2 de différentes huiles brutes avec ou sans asphaltène. On remarque ainsi le changement d'exposant ζ dans la relation en présence d'asphaltène (Source : HÜRLIMANN, 2008).

b) Le spectre de corrélation de l'huile brute, dans des conditions de pressions et températures variables :

Le niveau de bruit n'est pas le même lorsque cette séquence, ou même la simple séquence *CPMG*, est utilisée dans un fluide en volume ou en confinement. Il est plus élevé dans le second cas. Lorsque nous utilisons notre nouvelle séquence à deux dimensions (2D), le nombre d'acquisitions peut atteindre facilement 128. Ceci signifie qu'il faut appliquer 128 fois les gradients bipolaires pour obtenir un seul point. Chaque fois qu'un gradient de champ est appliqué, il y a une circulation de courant. L'environnement à l'intérieur de l'appareil est donc chauffé par effet Joule. Un circuit de refroidissement est donc ici indispensable.

Comme nous l'avons décrit dans le chapitre II, il nous est possible d'utiliser la cellule, que nous appelons par le nom de son fabricant, *ErgoTech* pour imposer une température et une pression dans le milieu poreux. Les contraintes liées à l'utilisation de cette cellule sont nombreuses. L'une de ces contraintes est de nous assurer que le fluide reste confiné dans les pores et ne les évacue pas par gravité. Rappelons que ce grès de Bentheimer est plus mouillable à l'eau qu'à l'huile. Pour éviter ce phénomène de désaturation, nous appliquons une pression radiale de sertissage pour que la gaine de la cellule *ErgoTech* ne laisse pas de vide autour de l'échantillon de roche. Afin d'éviter que cette gaine ne se désolidarise de l'ensemble de la cellule, nous prévoyons d'appliquer une pression axiale avant la pression de sertissage. La pression axiale doit être supérieure à la pression radiale de sertissage. Cependant, cette dernière pression, qui n'a aucun effet direct sur la pression du fluide dans les pores, peut être à l'origine de mouvement de ce fluide à l'extérieur de ceux-ci.

En plus de cette contrainte, il nous est impossible d'appliquer une pression dans les pores sans saturer les tubes d'injection et de récupération avec le même fluide que celui qui est confiné. Cette

action nous permet donc d'appliquer cette dite pression et de maintenir le niveau de saturation. Pour appliquer une pression, nous utilisons la pompe d'injection.

La température, quant à elle, est appliquée par le biais du fluide perfluoré (de marque *Galden*) circulant à l'extérieur de la gaine qui sertit l'échantillon de grès saturé.

Sur la figure IV.B.5, sont reportés les spectres de corrélation D - T_2 obtenus pour l'huile brute en confinement dans des conditions de température et de pression variables. Nous avons exploré deux valeurs de pression, à savoir 1 et 15 bars, et quatre valeurs de température, à savoir 20, 25, 30 et 40 °C.

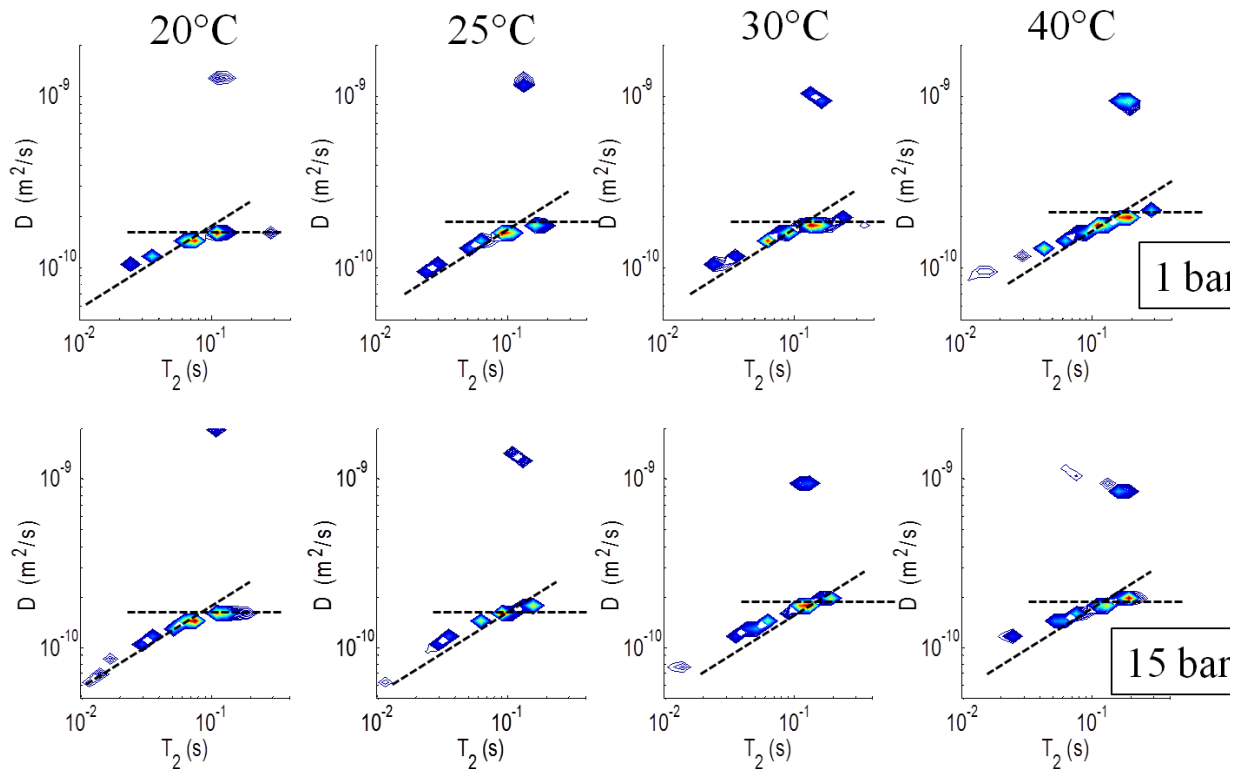


Figure IV.B.15 : Spectres de corrélation pour différentes valeurs de température et de pression

La première observation que nous faisons sur ces figures est la conservation du phénomène observé pour l'échantillon d'huile en volume et le précédent échantillon en confinement. Le spectre de corrélation est toujours composé de deux parties. Sur la partie des temps T_2 courts, le coefficient de diffusion D évolue en loi de puissance. Sur la partie des temps T_2 longs, le coefficient de diffusion est constant. De plus, nous observons un pic séparé de la distribution principale du spectre de corrélation. Il correspond à l'eau qui a été piégée dans l'échantillon de grès. Nous précisons que ce pic ne représente qu'à peine 15 % de l'ensemble. Cette proportion peut sembler importante mais n'oublions pas que le volume poreux de cet échantillon ne dépasse pas 12.5 cm³. Ceci nous donne un volume piégé de moins de 2 cm³.

Comment cette eau s'est retrouvée dans le milieu poreux ? Cet échantillon de grès de Bentheimer est le premier à avoir été saturé *in situ* dans la cellule *ErgoTech* montée à l'intérieur du spectromètre. Avant de monter la cellule, nous effectuons un lavage de celle-ci. De l'eau s'est trouvée certainement piégée dans les tubes de cette cellule. Le seul moyen que nous avons pour évacuer toute trace d'eau ou de solvant est d'y souffler de l'air comprimé ou de l'azote.

Nous remarquons, également sur la figure IV.B.15, l'absence d'effet de pression entre 1 et

15 bars. Ceci prouve que l'huile brute n'est pas affectée par cette plage de pressions. Ceci nous arrange dans le cas où la pression appliquée est supérieure à 1bar. Cependant, l'effet de la température est nettement visible, conformément au processus d'activation par la température que nous observons sur le coefficient de diffusion et sur le temps de relaxation. Ces deux paramètres augmentent effectivement en fonction de la température conformément à nos attentes.

c) Le spectre de corrélation lors de l'imbibition-drainage :

i. Le spectre de corrélation lors du drainage :

Dans le lexique pétrophysique, le drainage d'un fluide *A* par un autre *B* est le procédé par lequel le fluide *A* est poussé par le fluide *B* plus visqueux à l'extérieur du milieu poreux. Dans notre cas, c'est la saumure qui est drainée par l'huile brute.

Un échantillon de grès Bentheimer, inséré dans la cellule *ErgoTech*, est saturé avec la saumure *in situ*. Il est très délicat, nous le soulignons, de tirer le vide avant d'introduire l'échantillon de roche à l'intérieur de la cellule.

Pour éviter que l'échantillon se désature, une solution identique à celle appliquée à l'huile brute en confinement est envisageable. Néanmoins, il y a une difficulté rencontrée lors de la mise en marche de cette expérience avec la saumure présente dans les tubes d'injection et de récupération. La saumure est un conducteur électrique. Celle des tubes, en contact avec celle dans le milieu poreux, contribue donc au bruit jusqu'à annuler le signal *RMN*. Nous savons que tout conducteur électrique en mouvement dans un champ magnétique induit un courant qui lui-même induit un champ magnétique qui s'oppose à la source. Ce sont les courants de Foucault.

Les solutions auxquelles nous avons recouru sont au nombre de deux. La première, que nous pouvons retrouver dans la littérature (SINGER et al, 2006), consiste à balayer la saumure présente dans les tubes par de l'eau déminéralisée. Le souci avec cette méthode, dans ce cas de figure, est le risque de pousser cette eau déminéralisée dans le milieu poreux lors de l'opération de drainage. La deuxième solution est, en définitive, de balayer cette saumure par la même huile avec laquelle nous drainerons la saumure présente dans les pores. Une étape de vérification est, toutefois, nécessaire pour estimer l'effet de l'huile présente dans les tubes sur la réponse *RMN* de la saumure en confinement dans les pores. Cette huile contribue au bruit mais à un degré inférieur à celui venant de l'eau déminéralisée. Une partie de cette opération a été décrite dans la première partie de ce chapitre. Cette partie concerne les étapes d'injection et la description de celle-ci. À partir de l'échantillon (n°34) saturé en saumure, dans l'état désigné par l'étape 0, nous avons injecté des volumes les plus réguliers que nous avons pu faire jusqu'à l'étape 5 qui est l'état de saturation irréductible d'eau (de saumure).

Nous avons exécuté notre séquence d'acquisition de la matrice à deux dimensions lors de plusieurs étapes décrites dans la partie A.3.f de ce chapitre. La première acquisition a été effectuée pour l'étape 0. Nous obtenons sur la figure IV.B.16, comme dans la figure IV.B.7, un spectre de corrélation presque horizontal. Ceci reflète la mouillabilité de la roche à l'eau. Il y a une interaction entre les molécules de la saumure (eau) et les groupements silanols sur les parois des pores. Donc, la relaxation surfacique l'emporte sur la relaxation volumique. En ce qui concerne le coefficient de

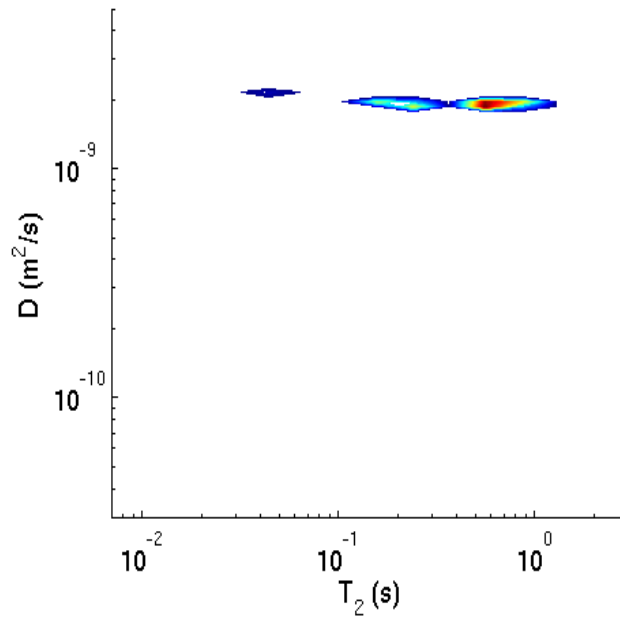


Figure IV.B.16 : Spectre de corrélation pour la saumure en confinement

diffusion, ce spectre montre une valeur constante de celui-ci.

Rappelons que la figure IV.B.16 est obtenue avec la nouvelle séquence qui est un peu différente de la précédente mais avec un cycle de phases différent. Par cette étape, en plus d'avoir une étape zéro pour nos expériences de drainage, nous confirmons également les résultats obtenus précédemment. Ce qui valide encore plus notre nouvelle séquence.

Afin d'obtenir ce spectre de corrélation, il a fallu 256 acquisitions et 16 valeurs de gradient de champ magnétique, linéairement espacées. Nous avons fixé la durée d'une acquisition à 25 s. Ces paramètres ont été choisis pour optimiser le rapport signal sur bruit.

L'étape suivante, pour laquelle cette séquence a été exécutée, est l'étape numéro 2. Nous rappelons qu'à cette étape le volume de 5.2 cm³ d'huile brute a été injecté dans les pores du grès de Bentheimer. Lors de cette étape N_s est égal à 512. La durée de l'acquisition a été réduite à 5.3 s. Le spectre de corrélation D - T_2 obtenu après inversion de la matrice des données est reporté sur la figure IV.B.17. Sur cette figure, les contributions de la saumure et de l'huile brute sont séparables. Il y a un ordre de grandeur entre les coefficients de diffusion des deux distributions. La distribution du spectre de corrélation D - T_2 de la saumure n'est plus horizontale. Pourtant, nous pouvons supposer qu'une partie des volumes poreux sont encore entièrement saturés uniquement en saumure. Nous ne pouvons confirmer cette hypothèse. L'huile peut bien s'être comportée comme un piston et avancer par fronts lors de chaque injection. Elle peut également s'être déplacée dans les plus grands pores en choisissant des chemins plus perméables que d'autres. Les longueurs de chaînes de l'huile sont largement distribuées.

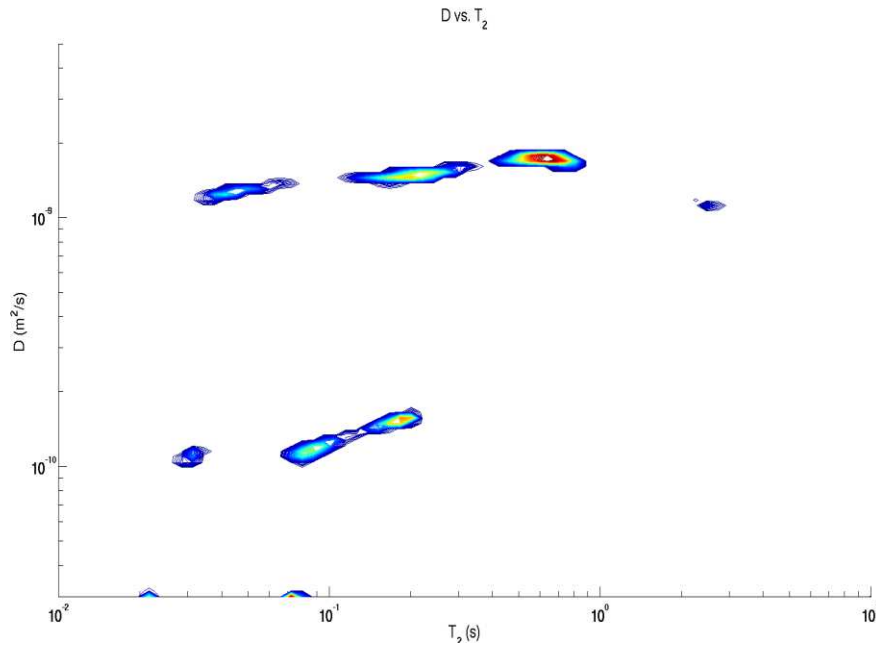


Figure IV.B.17 : Spectre de corrélation $D-T_2$ pour la saumure et l'huile brute lors de l'étape 2.

Si nous nous focalisons sur la distribution du spectre de corrélation $D-T_2$ de l'huile brute, nous retrouvons le comportement en racine du coefficient D par rapport au temps T_2 . Aux temps les plus longs, nous voyons apparaître le plateau déjà constaté sur les spectres de corrélation $D-T_2$ de l'huile brute en volume et en confinement.

Nous allons voir dans la suite que l'huile brute a la même réponse quelle que soit son environnement. Néanmoins, il y a un point que nous ne pouvons expliquer mais pour lequel nous avancerons une hypothèse. Les temps de relaxation sont plus élevés pour la distribution du spectre de l'huile brute. Il est possible que la température ait augmenté de façon importante. Précisons qu'au moment de l'exécution de cette expérience, notre système de régulation de la température était en panne. Si nous comparons cette distribution à celle du spectre de l'huile brute en confinement à 30 °C sur la figure IV.B.15, les temps de relaxation plus longs peuvent être expliqués.

Les autres points importants qu'il faut souligner sont la perte d'information sur les temps de relaxation les plus courts lors de l'utilisation de cette technique et l'exploitation des résultats. Ce point a été un des sujets de discussion avec *M. Hürlimann* lors du congrès *MRPM 11*. Malgré cette perte d'information, présente dans tous les travaux concernant ce spectre de corrélation, il nous est possible de remonter aux saturations en utilisant la pondération de ces distributions.

Dans le cas de cette mesure *RMN* à deux dimensions, l'aimantation transverse s'écrit formellement sous la forme intégrale d'une équation de Fredholm de premier ordre :

$$M(x, \tau) = \iint dD dT_2 f(D, T_2) k_1(D, x) k_2(T_2, \tau) + E(x, \tau) \quad (46)$$

Lors de cette discrétisation, l'aimantation peut se discrétiser et s'écrire en entrée de notre programme d'inversion sous la forme matricielle suivante :

$$M = K_1 F K_2 + E \quad (47)$$

Une fois sorti du programme d'inversion et après avoir tracé le spectre de corrélation de *RMN* à deux dimensions, on obtient les saturations des deux fluides en sommant les facteurs discrétisés $\tilde{F}(D_i, T_{2,j})$ en choisissant les zones propres à chaque fluide. Nous avons noté cette distribution \tilde{F} car elle ne correspond pas tout à fait à la matrice F de l'équation 47.

Avant d'effectuer les autres calculs, nous vérifions la condition suivante :

$$\sum_i \sum_j \tilde{F}(D_i, T_{2,j}) = 1 \quad (48)$$

La double somme

$$\sum_i \sum_j \tilde{F}(D_i < 3.10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}, T_{2,j}) \quad (49)$$

correspond à la contribution de l'huile, donc à la saturation de l'huile. La double somme

$$\sum_i \sum_j \tilde{F}(D_i > 3.10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}, T_{2,j}) \quad (50)$$

correspond à celle de la saumure.

Les résultats de l'utilisation de cette nouvelle technique de calcul sont reportés sur la table IV.B.2 pour toutes les étapes de drainage.

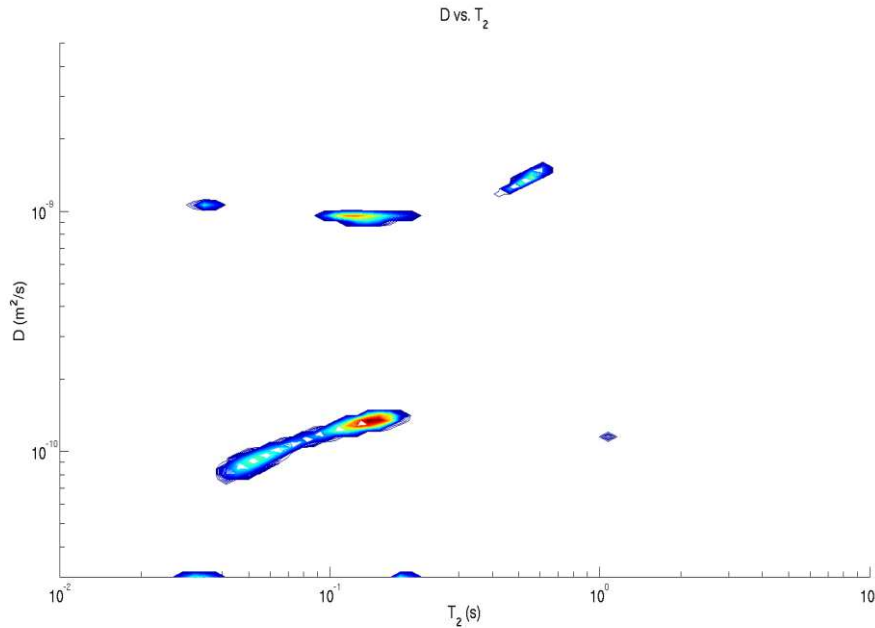


Figure IV.B.18 : Spectre de corrélation des fluides en confinement, étape 4

L'étape numéro 4 est la suivante. La séquence *CPMG* à une dimension a été exécutée pour l'étape intermédiaire. Le volume injecté d'huile brute est de 9 cm³. Dans ce cas, l'huile brute occupe plus de la moitié des volumes poreux. Le spectre de corrélation D - T_2 de cette étape est sur la figure IV.B.18.

Les contributions de la saumure et de l'huile brute sont toujours facilement séparables. La contribution de la saumure est moins distribuée. Nous pensons que la saumure est présente dans les petits pores, les pores les moins accessibles à l'huile brute et à la surface du milieu poreux. Rappelons à cette étape la contribution de la saumure est quasiment invisible dans la distribution des temps de relaxation (voir figure IV.A.14).

Après une opération de balayage des volumes poreux par de l'huile brute, nous obtenons la figure

IV.B.19 qui correspond à l'état de saturation irréductible de l'eau. Nous rappelons que ces deux figures ont été obtenues avec un nombre d'acquisitions $N_s=512$ et une acquisition qui dure 5.3 s.

Sur la figure IV.B.19, le comportement de l'huile brute aux temps T_2 les plus longs est plus marqué. Nous remarquons également la répétabilité des distributions dues à la saumure et le comportement en racine carrée du coefficient D vis-à-vis du temps T_2 . Il est très important de signaler à ce niveau que la réponse de l'huile brute ne dépend absolument pas de l'environnement qui l'entoure. Nous entendons par là, le comportement en racine carrée pour les temps T_2 courts et le plateau aux T_2 longs. Nous observons ce comportement pour l'huile brute en volume et en confinement, seule ou en présence de la saumure. La seule explication que nous pouvons donner jusque-là est le rôle joué par les asphaltènes qui font partie de la composition de cette huile.

Nous constatons sur tous les spectres de corrélation l'apparition d'artefacts aux bords particulièrement sur la dimension des coefficients de diffusion. Nous rappelons que le nombre de points explorés dans la dimension du gradient de champ magnétique est de 16 ou 18 dans ces cas de figure. Le nombre de points explorés dans la dimension du temps, de la *CPMG*, dépasse 3000. Nous n'avons donc pas la même sensibilité au bruit.

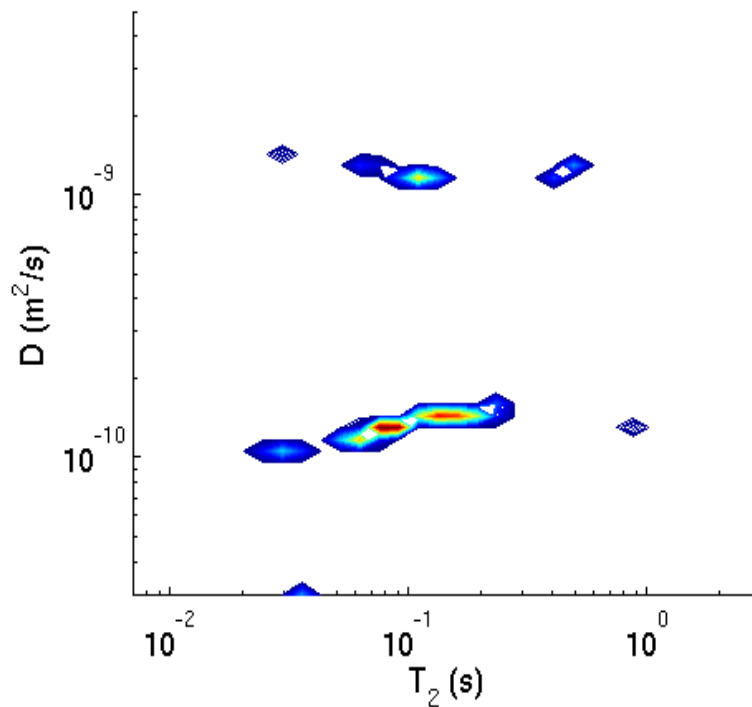


Figure IV.B.19 : Spectre de corrélation dans l'état de saturation irréductible de la saumure

L'autre point important que nous vérifions jusqu'ici est la pertinence des résultats de notre programme d'inversion par transformée de Laplace. Nous avons reporté sur la table IV.B.2 les résultats obtenus par les trois méthodes dont nous disposons pour estimer les saturations relatives de la saumure et de l'huile brute.

La troisième colonne contient les résultats obtenus à partir du spectre de corrélation D - T_2 . Cette information est contenue dans la troisième dimension représentée par les lignes de niveau. Cette technique est expliquée dans un paragraphe précédent. Dans les deux derniers cas, par exemple, les contributions des artefacts aux bords ne sont pas prises en compte.

La quatrième colonne contient les volumes injectés d'huile brute. Les volumes de la saumure sont obtenus par le calcul en utilisant le volume poreux de la table II.A.5. La cinquième colonne est, quant à elle, obtenue en utilisant le volume de la saumure récupérée et le volume poreux de l'échantillon de grès de Bentheimer. Pour cette dernière colonne, nous estimons le volume de saumure restant dans les pores en soustrayant le volume récupéré au volume poreux.

Les incertitudes sur les volumes mesurés lors de l'injection ou de la récupération sont estimées à 1-2 cm³.

Étape	Fluide saturant	par RMN (%)	par V injecté (%)	par V récupéré (%)
2	huile	40.6	41.77	45.16
	eau	59.4	58.22	54.83
4	huile	68.15	72.34	74.19
	eau	27.93	27.66	25.80
5	huile	76.93	77.42	79.98
	eau	22.96	22.58	20.16

Table IV.B.2 : Fractions volumiques de la saumure et de l'huile brute par différentes méthodes.

Lors de la discussion de la table IV.A.1, nous avons expliqué l'origine de la différence entre les résultats de deux dernières méthodes. Une présence probable de saumure dans la cellule, hors milieu poreux, peut être la cause de la différence de volume de 1.5 cm³ entre les deux lectures. Cette différence est finalement comprise dans la fourchette des incertitudes. Il est toutefois nécessaire de répéter que cette méthode de calcul en utilisant les résultats de notre séquence *RMN* est robuste. Nous sommes dans un cas où il y a deux fluides qui ne sont pas miscibles et qui ont des viscosités très espacées. Qu'en adviendra-t-il si nous introduisons un autre fluide miscible à l'huile brute et qui crée des émulsions avec l'eau ? Ceci sera éclairé dans la partie suivante.

ii. Le spectre de corrélation lors de l'imbibition/drainage :

Dans le lexique pétrophysique, l'imbibition d'un fluide *A* par un autre *B* est le procédé par lequel le fluide *A* est poussé par le fluide *B* moins visqueux à l'extérieur du milieu poreux sans appliquer de pression extérieure. Dans ce cas-ci, l'huile brute serait imbibée par le filtrat de boue de forage. Nous conservons cette appellation malgré la pression que nous appliquons lors de cette injection de filtrat de boue de forage pour différencier cette étape de celle du drainage.

Dans cet échantillon, nous savons que la saumure est dans l'état de saturation irréductible. Mais est-ce que cela se conservera avec ce fluide particulier qu'est le filtrat de boue de forage ?

Le filtrat de boue de forage a des propriétés particulières. Il est miscible à l'huile brute car il est fabriqué à base d'une huile propriétaire. Mélangé à l'eau des émulsions se créent comme nous pouvons le voir sur la figure IV.B.20. Le flacon (a) contient 5 % de filtrat de boue de forage. Les flacons (b) et (c) contiennent autant de saumure que de filtrat de boue de forage. La photo a été prise au moment où le flacon (b) a été agité. Le flacon (c) a été agité trois heures auparavant.

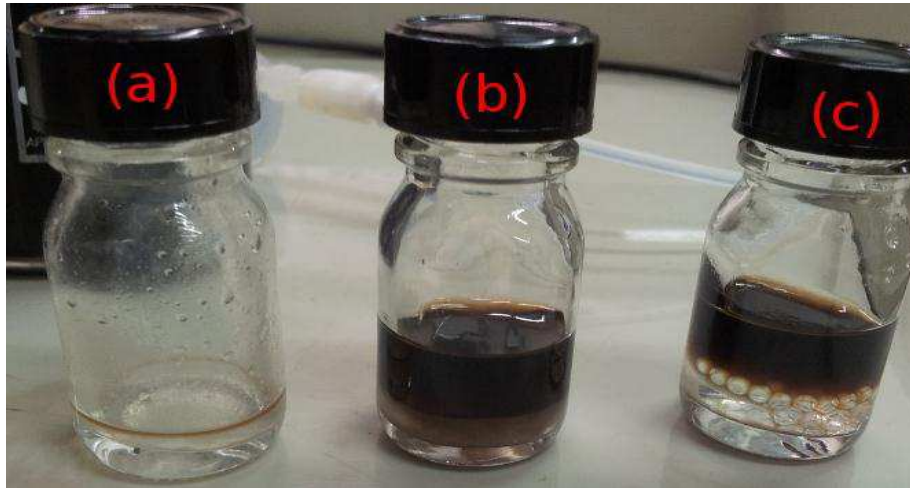


Figure IV.B.20 : Mélanges de saumure et de filtrat de boue de forage.

Il faut imaginer que dans un volume de 5 cm^3 il faut au moins attendre 3 heures pour que les émulsions disparaissent. Combien de temps faudra-t-il pour qu'une telle émulsion disparaisse dans un pore ?

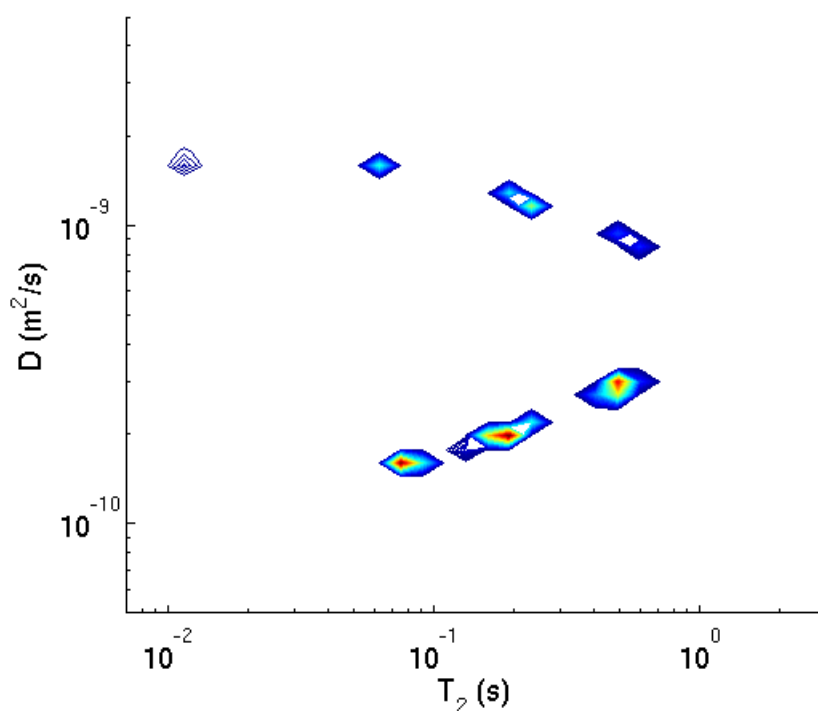
Nous supposons donc qu'il peut y avoir de l'imbibition et du drainage. Avec le même échantillon à saturation irréductible de la saumure et saturé en huile brute, nous injectons du filtrat de boue de forage.

Pour ces étapes, le contrôle des saturations est plus délicat pour les raisons que nous avons citées. Ce filtrat de boue forage se mélange à l'huile brute. Il nous est donc quasiment impossible d'évacuer totalement l'huile brute des tubes. Sans oublier que la lecture sur l'éprouvette de récupération ne sera plus possible sauf si de la saumure est évacuée.

Les résultats de ces étapes d'imbibition sont reportés sur les figures IV.B.21 et 22. Sur la figure IV.B.21, qui correspond à la première étape de cette opération d'imbibition, nous voyons le changement des formes des distributions. Nous allons discuter en premier lieu la possibilité de retrouver les saturations volumiques relatives des trois fluides. Nous reviendrons sur la discussion des formes des distributions avec la figure IV.B.23.

La table IV.B.3 accompagne la figure IV.B.21. À partir de cette table nous pouvons affirmer que c'est une opération d'imbibition uniquement. Pour calculer la troisième colonne nous avons supposé que l'huile brute est le seul fluide à être déplacé dans les pores. Par notre méthode de calcul des saturations basée sur la RMN, nous confirmons cette hypothèse. Nous étions bien en saturation irréductible d'eau dans la précédente étape.

Le spectre de corrélation $D-T_2$ de la dernière étape est illustré sur la figure IV.B.22. Il était prévu de procéder par injections successives de volumes égaux de 3 cm^3 à la précision de notre dispositif près. Lors de cette dernière étape, la pompe a fonctionné au-delà de la limite fixée manuellement. L'éprouvette graduée utilisée pour la lecture des volumes récupérés avait débordée. Ce n'est pas seulement une opération d'injection mais une opération de balayage qu'il y a eu lors de cette étape.

Figure IV.B.21 : Spectre de corrélation D - T_2 pour les trois fluides

Fluide saturant	par RMN (%)	par V injecté (%)
huile	52.70	50.12
eau	22.70	22.58
filtrat	24.60	27.30

Table IV.B.3 : Fractions volumiques des trois fluides

C'est pour cela que dans la table IV.B.4, Nous ne représentons que les résultats obtenus par notre méthode de calcul. Nous n'avions aucun autre moyen de remonter aux volumes injectés et récupérés lors de la dernière opération. Néanmoins, nous avons validé notre méthode de calcul des saturations. Cette table accompagne le spectre de corrélation D - T_2 de la figure IV.B.22. Malgré le balayage du volume poreux par le filtrat de boue de forage, la fraction volumique de la saumure reste constante et celle de l'huile ne s'annule pas. Il y a donc des composantes de l'huile brute qui sont piégées dans les pores et qui ne sont pas miscibles au filtrat de boue de forage.

Fluide saturant	par RMN(%)
huile	17.24
eau	22.94
filtrat	59.82

Table IV.B.4 : Fractions volumiques des trois fluides.

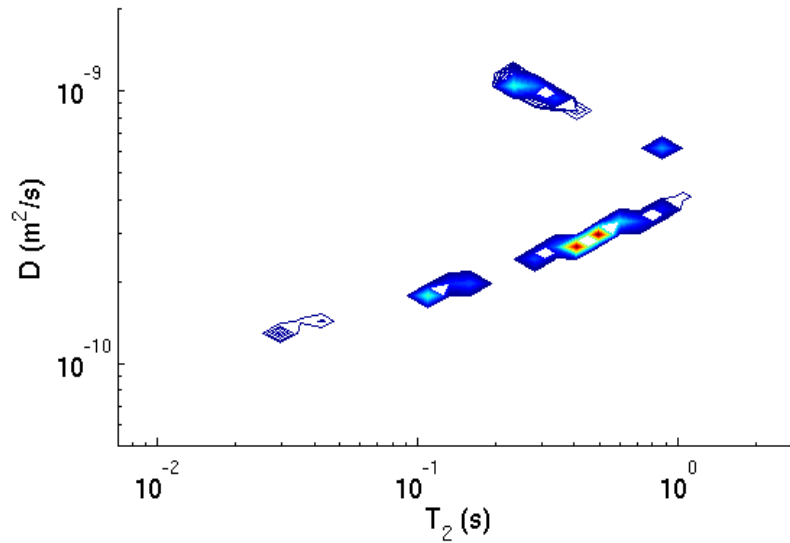


Figure IV.B.22 : Spectre de corrélation pour les trois fluides, dernière étape

Ceci nous ramène à la figure IV.B.23 où nous discutons les deux derniers spectres. Dans la première étape d'imbibition, nous distinguons les trois fluides. Nous retrouvons le comportement en racine carrée du coefficient D par rapport au temps T_2 . Le plateau du signal de l'huile tend à disparaître. Ceci est dû à l'interaction qui existe entre l'huile brute et le filtrat de boue de forage. La distribution du filtrat de boue de forage obéit à la corrélation $D \propto T_2$. Le signal de la saumure est légèrement affecté. Nous voyons ceci particulièrement sur la dernière étape où nous avons l'impression que les petits pores ont été vidés de leur saumure. Sur celle-ci, d'ailleurs, la corrélation $D \propto T_2$ est très claire. Le filtrat est un fluide relativement homogène. C'est ce que nous avons vu dans la première partie de ce chapitre. Il est possible qu'il y ait dans le signal du filtrat une contribution de molécules d'huile brute. Mais ceci affecte alors très peu la réponse du filtrat de boue de forage. Toujours sur la dernière étape, la légère distribution de l'huile brute, qui représente à peine 20 %, persiste à avoir le comportement en racine carrée. Notre hypothèse lie ce comportement à la présence des nanoagrégats d'asphaltènes.

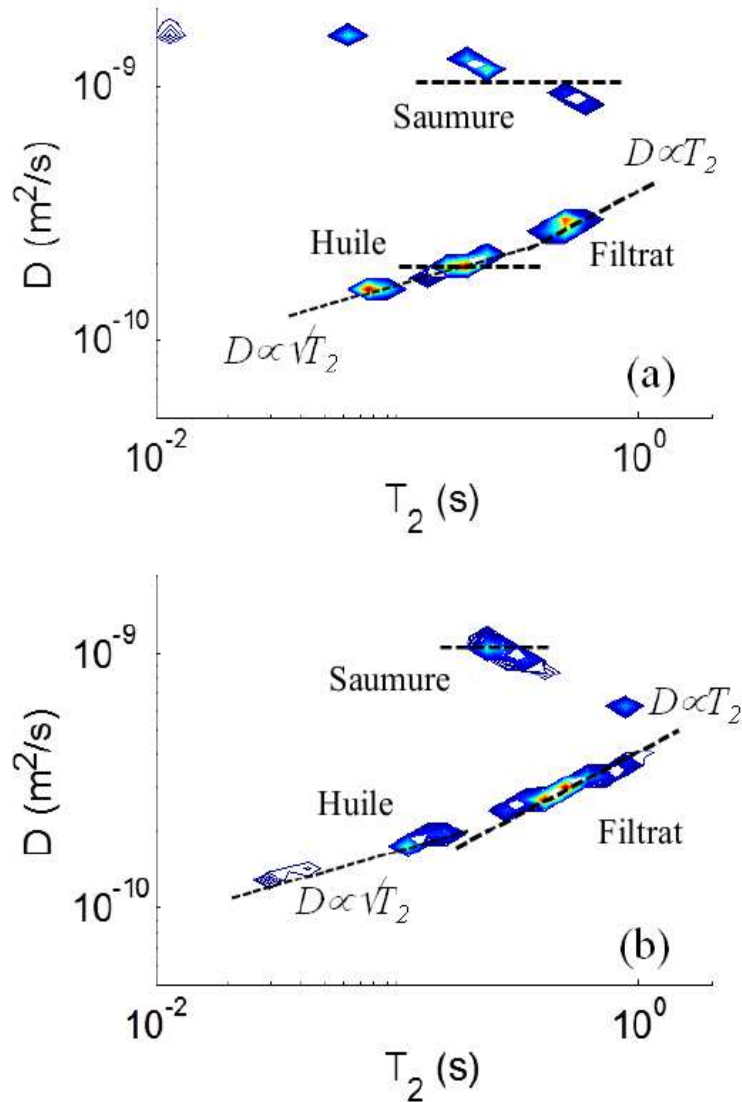


Figure IV.B.23 : Spectres de corrélation D - T_2 pour les trois fluides en confinement.

C. Conclusion :

Nous avons montré successivement dans le chapitre comment utiliser la RMN à une et à deux dimensions pour séparer les fluides pétroliers dans un mélange en volume et en confinement. Nous nous sommes aperçus que seuls les spectres de corrélation RMN à deux dimensions (D - T_2) pouvaient permettre de séparer les fluides et de mesurer quantitativement les saturations et les dynamiques de ces différents fluides dans les expériences d'imbibition-drainage.

Des relations comportementales anormales ont été mesurées liant D à T_2 ($D \propto \sqrt{T_2}$) dans le cas de l'huile brute avec asphaltène alors que des comportements traditionnels $D \propto T_2$ ont été observés pour les huiles synthétiques sans asphaltène.

Nous expliquons dans le chapitre suivant ces différents comportements.

D. Références :

- ABRAGAM, A. (1961), Principles of Magnetic Resonance. Clarendon Press.
- CALLAGHAN, P.T. (1984), Pulsed Field Gradient Nuclear Magnetic Resonance as a Probe of Liquid State Molecular Organization, Australian Journal of Physics 37(4) 359 – 388.
- CALLAGHAN, P. T., COY, A., MACGOWAN, D., PACKER, K. J. and ZELAYA, F. O. (1991a), Diffraction-like effects in NMR diffusion studies of fluids in porous solids. Nature, 351, 467-469.
- CALLAGHAN, P.T. (1991b), Principles of nuclear magnetic resonance microscopy, Oxford University Press.
- CALLAGHAN, P.T. (2011), Translational Dynamics and Magnetic Resonance : Principles of Pulsed Gradient Spin Echo NMR, Oxford University Press.
- COTTS, R.M., HOCH, M.J.R., SUN, T., MARKERT, J.T. (1989), Pulsed field gradient stimulated echo methods for improved NMR diffusion measurements in heterogeneous systems. J Magn Res 83(2), 223-439.
- LATOUR, L.L., LI, L.M., SOTAK, C.H. (1993), Improved PFG Stimulated-Echo Method for the Measurement of Diffusion in Inhomogeneous Fields, J Magn Res, B, 101(1), 72-77
- DELCLAUD, J. (1991), Laboratory measurement of residual gas saturation, SCA1991-23
- FLAUM, M., CHEN, J., and HIRASAKI, G.J. (2005), NMR Diffusion Editing For D-T2 Maps: Application To Recognition of Wettability Change, Petrophysics.
- HÜRLIMANN, M.D., VENKATARAMANAN, L., FLAUM, C., SPEIER, P., KARMONIK, C., FREEDMAN, R., and HEATON, N., (2002a), Diffusion-editing: New NMR measurements of saturation and pore geometry, 43rd Annual Logging Symposium Transactions: Society of Professional Well Log Analysts.
- HÜRLIMANN, M.D. and VENKATARAMANAN L. (2002b), Quantitative measurement of two-dimensional distribution functions of diffusion and relaxation in grossly inhomogeneous fields, J. Magn. Reson., vol. 157, pp. 31–42
- HÜRLIMANN, M.D., VENKATARAMANAN, L. and FLAUM C. (2002c), The diffusion–spin relaxation time distribution function as an experimental probe to characterize fluid mixtures in porous media, J Chem Phys, 117, 10223
- HÜRLIMANN, M.D., VENKATARAMANAN, L., STRALEY, C. (2003), Method and apparatus for NMR measurement of wettability, US Patent 20030169040 A1.
- HÜRLIMANN, M.D. (2004), Diffusion-Relaxation Distribution Functions of Miscible Fluids Measured in Grossly Inhomogeneous Fields, Appl. Magn. Reson. 25, 651-660
- MUTINA, A.R., HÜRLIMANN, M.D., (2008), Correlation of transverse and rotational diffusion coefficient: a probe of chemical composition in hydrocarbon oils, J Phys Chem A 112, 3291-3301
- PRICE, W.S. (1997), Pulsed-field gradient nuclear magnetic resonance as a tool for studying translational diffusion: Part 1. Basic theory, Concepts in magnetic resonance 9 (5), 299-336.
- PRICE, W.S. (1998), Pulsed-field gradient nuclear magnetic resonance as a tool for studying

translational diffusion: Part II. Experimental aspects, *Concepts in Magnetic Resonance* 10 (4), 197-237

PRICE, W.S. (2009), *NMR Studies of Translational Motion*, Cambridge University Press.

SINGER, P.M., LEU, G., FORDHAM, E.J., SEN, P.N. (2006), Low magnetic fields for flow propagators in permeable rocks, *Journal of Magnetic Resonance* 183, 167-177.

STEJSKAL, E.O., TANNER, J.E. (1965), Spin diffusion measurements: spin echoes in the presence of time-dependent field gradient. *J. Chem Phys*, 42, 228

SUN, P.Z., SELAND, J.G., CORY, C. (2003), Background gradient suppression in pulsed gradient stimulated echo measurements, *Journal of Magnetic Resonance*, 161, 168-173.

WILSON, R.C., HÜRLIMANN, M.D., (2006), Relationship between susceptibility induced field inhomogeneities, restricted diffusion, and relaxation in sedimentary rocks, *Journ Magn Reson*, 183, 1-12

Chapitre V

Discussion générale sur les comportements anormaux des spectres *RMN* de corrélation *D-T₂* des huiles brutes avec asphaltènes en situation de volume et de confinement dans des grès poreux

*At last the secret is out, as it always must come in the end,
The delicious story is ripe to tell to the intimate friend;
Over the tea-cups and in the square the tongue has its desire;
Still waters run deep, my dear, there's never smoke without fire.*

W.H. Auden, Poems.

Introduction

Nous avons proposé des techniques *RMN* multi-échelles originales à une et deux dimensions pour sonder quantitativement les différentes saturations et dynamiques d'un mélange composé de saumure/huile brute/filtrat de boue confiné dans un grès pétrolier. Ces différentes techniques *RMN* sont toutes non invasives et peuvent être utilisées potentiellement dans les puits. Nous avons décrit, en détail dans les chapitres précédents, ces différentes techniques *RMN* utilisées dans l'industrie pétrolière pour caractériser ces fluides pétroliers et les grès utilisés. Nous avons vu que dans certains cas, des mesures de relaxation magnétique transverse (T_2) à une dimension ainsi que des mesures de gradient de champ pulsé (*PFG*) sont suffisantes pour discriminer les différents fluides pétroliers dans un mélange. Mais dans la plupart des cas, seules des mesures de *RMN* à deux dimensions (D - T_2) corrélant les distributions de coefficients de diffusion D et de temps de relaxation transverses T_2 permettent de séparer ces fluides même dans le cas de saturation triphasique. Nous avons utilisé des séquences originales pour acquérir ces mesures de *RMN* à deux dimensions. En particulier, nous avons utilisé une séquence permettant de limiter les problèmes de courant de Foucault et d'inhomogénéité de champ dans les mesures de diffusion par gradient de champ pulsé. Ces spectres de corrélation (D - T_2) permettent ainsi de sonder la dynamique des molécules d'hydrocarbures sur plusieurs ordres de grandeur du *nanomètre* au *micromètre*. Ceci nous a permis de vérifier l'homogénéité de ces fluides pétroliers complexes par l'intermédiaire de l'invariance d'échelle de la loi de Stokes-Einstein. Il y a néanmoins toujours des difficultés pour caractériser les saturations individuelles des différentes espèces d'un mélange pétrolier dans les expériences d'imbibition-drainage. Nous avons vu que pour que cette séparation soit possible, il fallait des propriétés physico-chimiques spécifiques aux interfaces solide-liquide qui permettent de séparer ces fluides. C'est le cas de la mouillabilité qui est un paramètre essentiel mais difficile à mesurer *in situ*. C'est aussi le cas de la distribution très large des longueurs de chaînes des hydrocarbures qui reste un problème très important venant compliquer l'interprétation de ces expériences de *RMN*. Nous avons pu prouver que la dynamique des hydrocarbures était directement corrélée à ces longueurs de ces chaînes en comparant les distributions *bi-lognormales* obtenues par *GC* et *GPC* ainsi que les distributions *RMN* des temps de relaxation transverse T_2 et longitudinal T_1 d'huiles brutes. Nous avons aussi montré qu'il fallait des viscosités des fluides nettement différentes pour avoir une chance de séparer les caractéristiques principales des spectres de corrélation (D - T_2) d'un mélange de fluides pétroliers. Il faut disposer également d'un bon algorithme et d'un programme d'inversion Laplace efficace et rapide pour obtenir ce spectre de corrélation à partir des data collectés. Nous avons mis au point ce programme pour inverser aussi bien des expériences de *RMN* à une et deux dimensions en un temps raisonnable. Cependant, il est nécessaire d'avoir un signal sur bruit important pour éviter les artefacts. Nous avons montré qu'il fallait accumuler les datas pendant des temps suffisamment longs pour obtenir un signal sur bruit (>150) acceptable. Enfin, une difficulté supplémentaire a été rencontrée venant de la composition même de l'huile brute que nous avons utilisée. Celle-ci contenait une proportion importante d'asphaltènes (9%) qui a compliqué toute l'interprétation de nos mesures. Nous avons pu surmonter cette difficulté et nous avons pu de cette manière comprendre le rôle de l'asphaltènes dans les propriétés de dynamique des hydrocarbures.

Notre but dans ce chapitre est de discuter plus en détail les caractéristiques principales des spectres *RMN* de corrélation à deux dimensions D - T_2 obtenues dans les différentes situations décrites à la fin du chapitre IV. Bien que les spectres obtenus reproduisent, dans les cas les plus

simples, des résultats antérieurs de la littérature, nous avons trouvé des comportements nouveaux pour l'huile brute, en présence d'asphaltène, dont nous avons vérifié la reproductibilité. Il s'agit essentiellement des comportements anormaux : $D \propto \sqrt{T_2}$ aux faibles valeurs de T_2 et $D \approx C^{te}$ aux grandes valeurs de T_2 . Ces comportements apparaissent en présence d'asphaltènes alors qu'apparaissent des comportements normaux $D-T_2$ pour des huiles synthétiques (sans asphaltènes) et pour le filtrat de boue. Nous avons vérifié que ces comportements persistaient à température et pression variables. Nous avons également vérifié qu'ils étaient déjà présents en situation de volume, *i.e.* sans aucun pore. Ils sont donc intrinsèquement porteurs d'informations chimiques propres à la présence d'asphaltènes dans l'huile brute. Ces résultats originaux peuvent donc donner une signature de la présence d'asphaltènes *in situ* (en puits) dans le cas des *log-RMN*. Il nous faut donc comprendre d'où viennent ces comportements et déterminer quelles informations précises ils révèlent. Pour cela, il nous a fallu poursuivre notre analyse physico-chimique des huiles brutes utilisées. Nous avons dû faire des analyses complémentaires pour mieux caractériser les huiles brutes utilisées et les interactions maltène-nanoagrégats d'asphaltènes. Les différentes sections qui suivent présentent brièvement les résultats de ces analyses. Les détails complets de ces analyses sont reportés dans l'article donné en annexe.

Les molécules d'asphaltènes

On sait que ces molécules polaires peuvent boucher les goulots d'étranglement des pores dans les réservoirs et les réseaux catalytiques. Ces molécules polaires sont généralement définies par leur propriété de solubilité: (soluble dans le toluène et insoluble dans l'heptane ou le pentane). Elles sont composées d'un ensemble de composés aromatiques avec des cycles incluant des hétéroatomes (*O*, *N*, et *S*) et des chaînes aliphatiques en prolongation de ces cycles. Deux structures moléculaires sont évoquées dans la littérature pour décrire ces asphaltènes. Le modèle en « archipel » de molécules constituées de petites régions aromatiques (2-3 cycles) liées par des alcanes, contenant des atomes de soufre (figure V.1.a). Le modèle « continental », apparenté à une main, a été également proposé (figure V.1.b). Ce modèle décrit la molécule comme un large cœur composé de 7 cycles aromatiques condensés (*la paume*) avec de petites chaînes alkyles périphériques (*les doigts*). Il semble que les résultats récents de la littérature privilégient ce dernier modèle.

Ces molécules d'asphaltènes ont tendance à s'auto-agréger pour donner des nanoagrégats et des macroagrégats qui ont été bien caractérisés par la diffusion élastique des rayons X et des neutrons (EYSSAUTIER et al, 2012) dans le cas de solutions dans le toluène. Le rayon de ces nanoagrégats est de 3.2 nm avec une polydispersité de 30% et une épaisseur de 0.67 nm. Le rayon de giration est de 7 nm. J. Eyssautier a aussi étudié le cas des asphaltènes en présence de maltènes et montré des tailles comparables avec une diminution du rayon de giration (4 nm). A notre connaissance, il n'y a pas eu de mesures similaires dans le cas de vraies huiles brutes. Nos études *RMN* constituent ainsi une première. Cependant les informations spatiales que nous avons obtenues l'ont été par des méthodes non spatialement résolues.

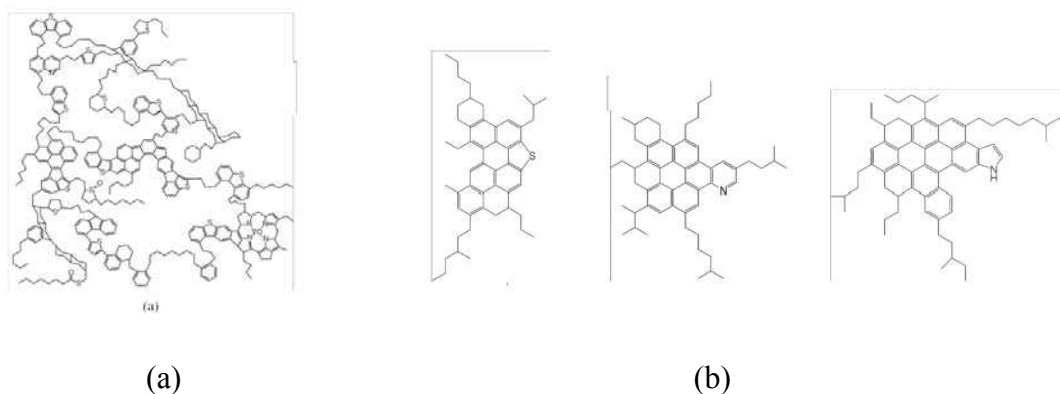


Figure V.1 (a) Représentation schématisée de molécules d'asphaltènes dans le modèle d'archipel. (b) Structure de molécules d'asphaltènes dans le modèle continental.

Comparaison des distributions de longueurs de chaînes et de temps de relaxation longitudinale

Nous avons représenté sur la figure V.2.a, les distributions de longueurs de chaînes d'hydrocarbures obtenues par chromatographie en phase gazeuse (*GC*) et en perméation de gel (*GPC*). L'utilisation de ces deux techniques nous a permis d'étendre les informations structurales à des nombres de carbone très importants. La courbe continue représente le meilleur « fit » de l'ensemble des résultats obtenus par une superposition de deux lois *log-normales* dont les intensités des modes sont reportées sur la figure V.2. Le premier mode est centré sur des chaînes en (C7 et C8) représente 18.2% (en %mol). Le deuxième mode est centré sur des chaînes (C16) représente 82.8% (en %mol). Nous avons représenté sur la figure V.2.b, la distribution très large des temps de relaxation longitudinale T_1 à 10 kHz réalisé par J.-P. Korb à l'Ecole Polytechnique qui donne des renseignements sur la dynamique des molécules. Nous avons obtenu une distribution tout à fait similaire à celle qui a été obtenue au *CSTJF (Total)* pour la distribution des temps de relaxation transversale T_2 à 2.5MHz. La courbe continue représente ici le meilleur « fit » de l'ensemble des résultats obtenus par une superposition de deux lois *log-normales* dont les intensités des modes, reportées sur la figure V.2.b, sont très similaires à ceux de la figure V. 2.a. Cette ressemblance prouve que la dynamique sondée par les mesures de T_2 et T_1 pour cette huile, avec 9% d'asphaltènes, est directement corrélée à la longueur des chaînes des hydrocarbures. Ceci est en parfait accord avec la loi de Stokes-Einstein et démontre également le caractère non mouillant de cette huile en situation de confinement dans le grès.

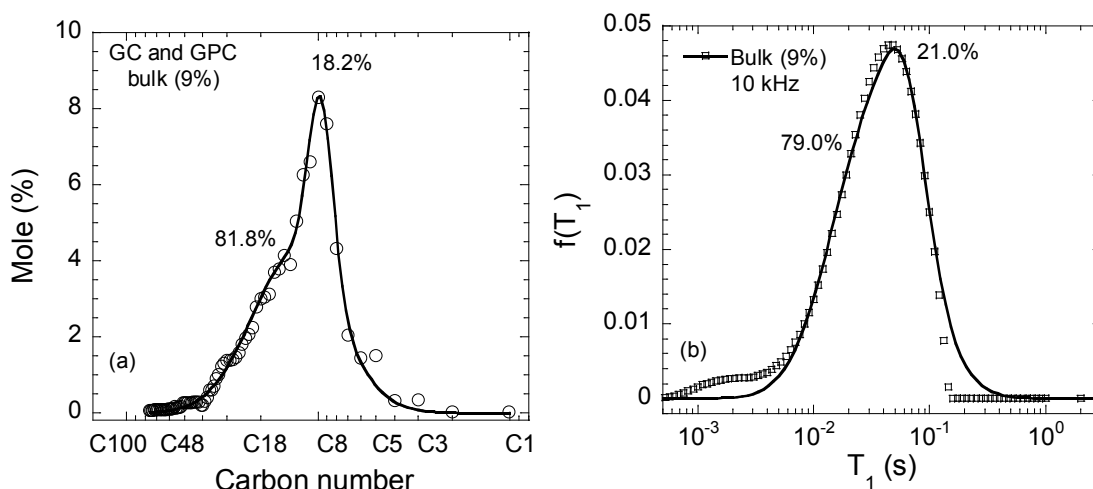


Figure V.2(a) Distributions de longueurs de chaînes des hydrocarbures par GC et GPC (b) Distribution des temps de relaxation longitudinale

Localisation des ions paramagnétiques VO^{2+} à l'intérieur des agrégats d'asphaltènes par résonance paramagnétique électronique

Pour trouver quelles sont les sources de la relaxation magnétique nucléaire, nous avons utilisé la résonance paramagnétique électronique (*RPE*) en collaboration avec R.G. Bryant (Université de Virginie, Charlottesville). Rappelons que cette spectroscopie très sensible permet de détecter la nature et la quantité des ions paramagnétiques et des radicaux libres stables présents dans l'échantillon. Nous montrons sur la figure (V.3.a) un exemple de spectre *RPE* de notre huile brute avec 9% d'asphaltène. Nous distinguons sans ambiguïté la structure hyperfine de l'ion vanadyl VO^{2+} centré sur la bande X (3500 Gauss) du spectre. En jouant sur le gain et l'étendue de la bande spectrale, nous distinguons également sur la figure (V.3.b) la bande très large due à des radicaux organiques stables. Nous montrons sur la figure (V.3.c) le spectre *RPE* de l'huile brute dans laquelle nous avons enlevé les asphaltènes. Nous conservons la même structure de spectre que dans celui de la figure (V.3.a), mais l'intégration double (en insert de la figure V.3.d) des spectres *RPE* avec et sans asphaltènes montre une décroissance de 63% de la quantité d'impuretés paramagnétiques présentes entre les deux cas. Cette réduction de 63% de la quantité d'impuretés paramagnétiques lorsqu'on enlève les asphaltènes est très importante car elle prouve la localisation des sources paramagnétiques dans la partie polaire des asphaltènes. Elle démontre également une hypothèse de base de notre modèle de relaxation magnétique en champ magnétique variable : à savoir la diffusion transitoire des maltènes à la surface des nanoagrégats d'asphaltènes (KORB et al, 2013). Une autre confirmation de cette localisation des VO^{2+} a été apporté par une contribution récente de *RPE* pulsée qui a permis d'identifier la localisation de l'ion vanadyl VO^{2+} dans le composé de métallo-porphyrine (figure V.3.e), où le vanadium (*IV*) est couplé aux quatre azotes dans le plan de la porphyrine.

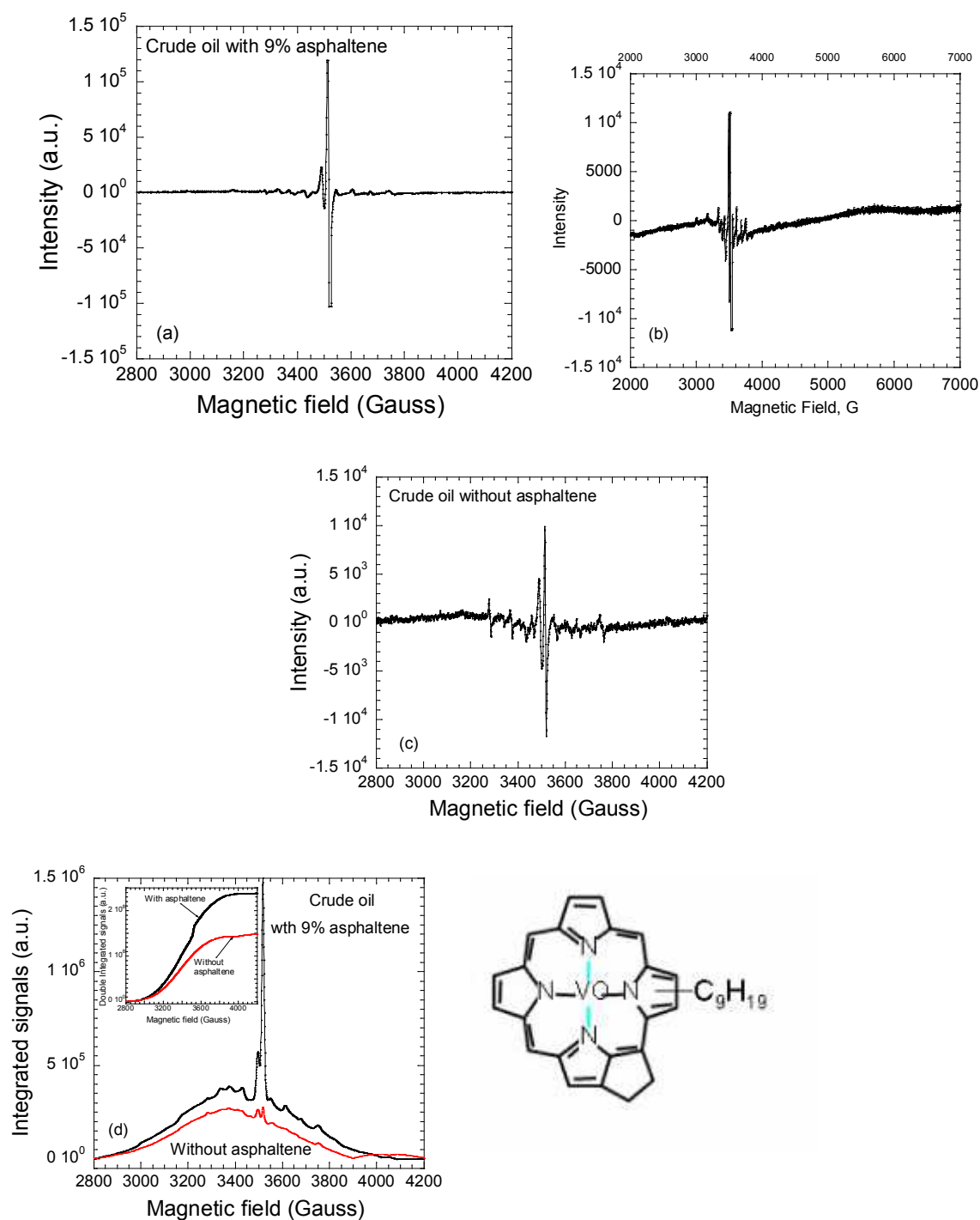


Figure V.3(a) Spectre RPE de l'huile brute avec 9% d'asphaltènes. (b) *ibid.* au spectre donné en (a) mais avec un gain différent. (c) Spectre RPE de l'huile brute sans asphaltènes. (d) Intégration simple des spectres RPE donnés en (a) et (b) et intégration double donnant des indications sur les quantités d'impuretés paramagnétiques des huiles brutes avec et sans asphaltènes. (e) L'ion vanadyl VO^{2+} dans le composé de métallo-porphyrine.

Confirmation de la localisation des VO^{2+} à l'intérieur des agrégats d'asphaltènes par chromatographie liquide couplée à la spectroscopie de masse

Une collaboration avec B. Bouyssière de l'Université de Pau et du CNRS (UMR 5254) nous a permis de confirmer la localisation des métaux dans la partie polaire de l'asphaltène. B. Bouyssière a utilisé pour cela la technique, appelée $\mu SEC\ ICP$, de microchromatographie couplée à une détection en haute résolution par spectrométrie de masse. La description de cette technique se trouve dans la réf. 15 de notre article donné en annexe. Nous montrons sur les figures (V.4.a et b) un recouvrement de 65% des profils du vanadium (V) et des Ni avec ceux du soufre (S) dans des échelles de temps qui suggèrent que les complexes de métallo-porphyrines (figure V.3.e) sont corrélés aux parties polaires des asphaltènes. La partie restante (35%) du vanadium se trouve alors en solution. La comparaison des résultats de RPE et de cette technique de $\mu SEC\ ICP$, prouve qu'il reste une quantité de VO^{2+} toujours piégée dans les agrégats d'asphaltène. Cette faible fraction peut expliquer la valeur relativement élevée de la vitesse de relaxation longitudinale $1/T_1 \approx 10s^{-1}$ observée dans le cas de l'huile brute sans asphaltènes (figure 8a de l'article donné en annexe).

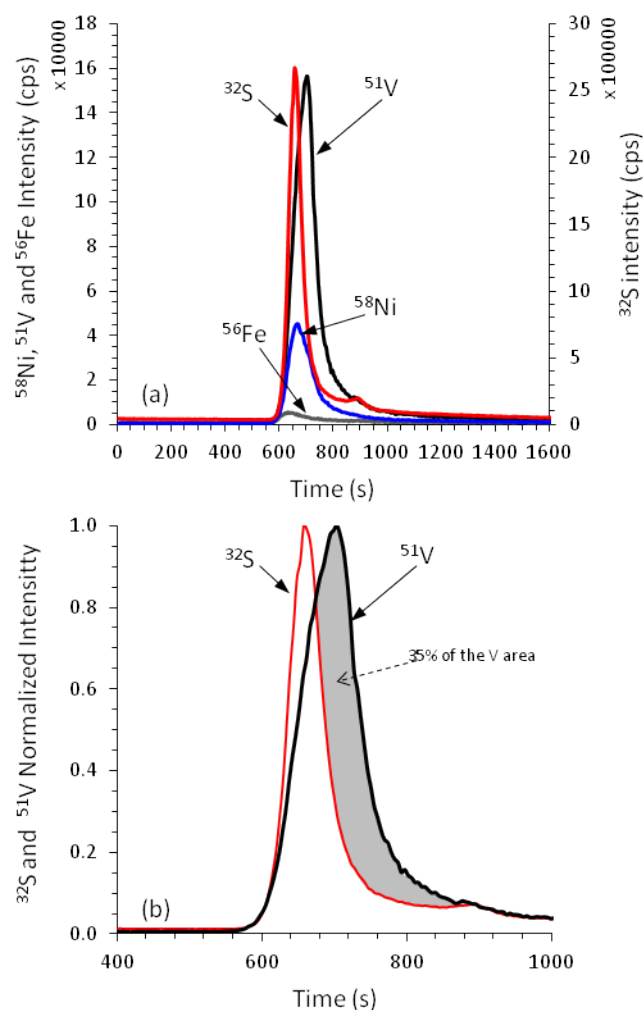


Figure V 4 (a) Comparaison des profils de $\mu SEC\ ICP$ du soufre, vanadium, nickel et fer mesurés sur l'huile brute avec 9% d'asphaltène. (b) En comparant les surfaces sous les pics de vanadium et de soufre donnés en (a), nous trouvons un recouvrement de 65% et 35% du vanadium ne sont pas corrélés au soufre et est donc situé en solution.

Dynamique des petits hydrocarbures à proximité des nanoagrégats d'asphaltènes

Dans une publication récente (réf. 12 de notre article), J.-P. Korb a réalisé à l'Ecole Polytechnique, les profils de variation de la moyenne logarithmique des vitesses de relaxation longitudinales $\langle 1/T_1 \rangle$ avec le champ magnétique. Nous avons reproduit sur la figure V.5.a, ces variations dans le cas d'huile brute avec et sans asphaltènes en solution et en confinement dans le grès poreux. Dans le cas de l'huile brute avec 9% d'asphaltène, il a pu interpréter les profils bi-logarithmiques en termes d'un modèle original de diffusion translationnelle des petits hydrocarbures (C_8 - C_{10}) au voisinage des nanoagrégats d'asphaltènes (figure V.5.b). La confrontation de ce modèle et des résultats expérimentaux représentés par les courbes continues de la Figure V.5.a a permis de trouver un temps de corrélation de saut à proximité des asphaltènes $\tau_m = 8 \text{ ns}$ et un temps de résidence au voisinage de cet interface $\tau_s = 0.85 \mu\text{s}$ tel que $\tau_s \gg \tau_m$. Les variations bilogarithmiques observées dans le cas de l'huile brute avec asphaltènes prouve sans ambiguïté l'exploration bidimensionnelle des hydrocarbures au voisinage des centres paramagnétiques (VO^{2+}) localisés dans les agrégats d'asphaltènes (figure V.5.b). Le processus de relaxation est ici due au maintien des corrélations dipolaires entre les protons mobiles des hydrocarbures et les ions paramagnétique VO^{2+} fixes par suite des retours incessants de ces espèces protonnées en diffusion bidimensionnelle dans l'environnement immédiat des asphaltènes. Dans le cas de l'huile sans asphaltène, la situation est plus simple car il n'y a plus assez de VO^{2+} pour activer ce processus de relaxation. L'absence de variation de $\langle 1/T_1 \rangle$ avec la fréquence de Larmor démontre que la réorientation des hydrocarbures en solution est seule responsable de la relaxation.

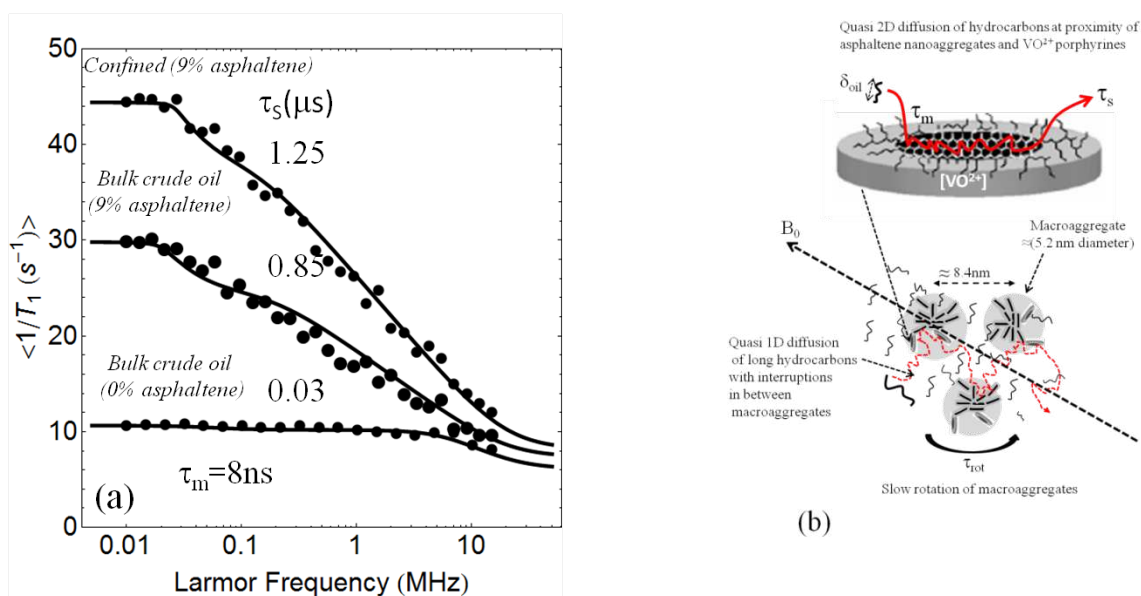


Figure V. 5. (a) Variation de la moyenne logarithmique des vitesses de relaxation longitudinales $\langle 1/T_1 \rangle$ avec le champ magnétique (ou fréquence de Larmor) dans le cas d'huile brute avec et sans asphaltènes en solution et en confinement. Les courbes continues représentent les meilleurs fits obtenus avec le modèle décrit dans la réf. 12 de notre article. (b) Diagramme schématisant la dynamique des hydrocarbures au voisinage des nanoagrégats d'asphaltènes et entre les macroagrégats d'asphaltène.

Comparaison des spectres *RMN* de corrélation *D-T₂* des huiles brutes avec asphaltènes en volume et en confinement dans des grès poreux

On a représenté sur les figures (V.6), les spectres de corrélation *D-T₂* de l'huile brute avec 9% d'asphaltènes en situation de volume figure (V.6.a) et de confinement figure (V.6.b). Nous avons déjà présenté dans la seconde partie du chapitre IV les séquences originales permettant d'acquérir ces spectres. Nous présentons ci-dessous les différentes implications de ces spectres.

- (i) Contrairement au spectre obtenu dans le cas des huiles synthétiques donné dans le chapitre IV où nous observons une relation linéaire $D \propto T_2$, nous voyons nettement dans les deux cas des relations nouvelles : $D \propto \sqrt{T_2}$ aux faibles valeurs de T_2 et $D \approx C^{te}$ aux grandes valeurs de T_2 . Nous avons observé et décrit ce comportement $D \approx C^{te}$ dans le cas de la saumure en confinement qui mouille les parois des pores. Mais ce résultat reste paradoxal dans le cas de la Figure V.6.a où il n'y a pas de pores.
- (ii) La comparaison des figures V.6.a et b montre que l'effet du confinement reste faible. Nous observons une faible diminution du coefficient de diffusion et un léger décalage des T_2 par suite du confinement. Ceci rejoint la discussion donnée dans le chapitre IV sur l'analyse des distributions de T_2 dans les cas similaires. La contribution de volume est donc prédominante ici, notamment du fait que nous avons une très large distribution de longueur de chaînes d'hydrocarbures.
- (iii) Nous avons vu au chapitre IV que ces relations anormales persistaient à température et pression variable.

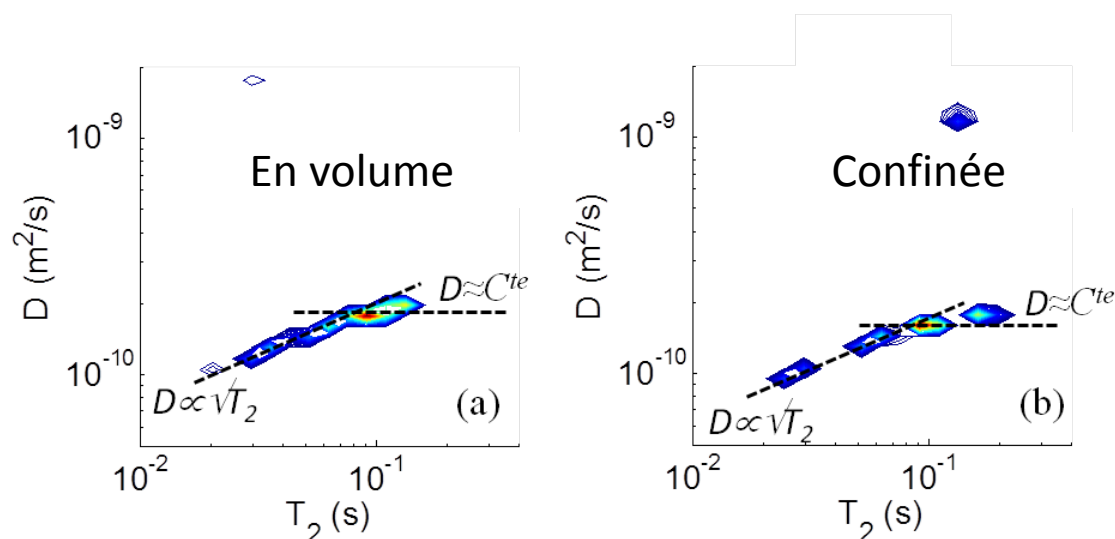


Figure V.6. Spectres de corrélation *D-T₂* de l'huile brute avec 9% d'asphaltènes dans les conditions de volume (a) et de confinement dans le grès de Bentheimer (b). Nous avons indiqué dans les deux cas les relations de comportement entre *D* et *T₂*.

M. Hürlimann a déjà observé des effets similaires dans des huiles brutes lors d'expériences de *RMN* à deux dimensions de type *D-T₂* et *T₁-T₂* en présence d'ajout progressif d'asphaltènes dans une huile brute très riche en molécule saturées (73%) (réf. 6 de notre article donné en annexe). Nous

voyons sur la colonne de gauche de la figure V. 7 qu'en absence d'asphaltènes nous observons la relation linéaire classique $D \propto T_2$ et qu'au fur et à mesure de l'ajout d'asphaltène, la pente change jusqu'à disparaître à 4.7% d'asphaltènes dans la gamme $0.08s < T_2 < 0.8s$. Il a observé également que $T_1 = T_2$ à 0% d'asphaltènes et que progressivement T_1 dépasse T_2 en augmentant la proportion d'asphaltènes (voir la colonne de droite de la figure V.6). M. Hurlimann n'a pas donné d'explication pour ces relations entre T_1 et T_2 . J.-P. Korb a observé les relations existantes entre T_1 et T_2 dans des expériences de RMN à deux dimensions de type (T_1, T_2) et (T_2, T_2) à basse fréquence, 20 MHz, dans des pâtes de ciment. Il a expliqué le fait que $(T_1 \gg T_2)$ pour des liquides confinés dans des milieux poreux par des effets de dynamique de surface de l'eau à la surface des pores des CSH. Ici, la situation est paradoxale car il n'y a pas de pores. Cependant, nos expériences de relaxation en champ magnétique variable (figure V.5.a) ont démontré qu'il y avait un processus de diffusion des petits hydrocarbures au voisinage des nanoagrégats d'asphaltènes. C'est précisément cet effet d'interaction dynamique entre hydrocarbures (maltènes) et asphaltènes qui explique ce comportement apparemment paradoxal mais qui ne l'est pas vraiment.

Nous avons représenté sur les figures V.8, nos différentes observations de comportements anormaux dans le cas de l'huile (avec asphaltènes) en volume. Nous avons également indiqué par des flèches en pointillés les connections directes que nous pouvions faire entre nos différentes expériences (D - T_2 , Profil de $\langle 1/T_1 \rangle$ et distribution GC).

On peut faire les remarques suivantes sur cette figure.

- (i) La partie où $D \approx C^e$ pour les grandes valeurs de T_2 , i.e. pour les petits hydrocarbures (Figure V.8.a) est directement corrélée à la zone des faibles nombres de carbone dans l'analyse par GC (figure V.8.c). Cette partie est également directement corrélée à la variation bi-logarithmique du profil $\langle 1/T_1 \rangle$ (figure V.8.b). Cette dernière s'explique par une mouillabilité dynamique et transitoire des petits hydrocarbures (C_8 - C_{10}) à proximité des nanoagrégats d'asphaltènes (connexion également entre les figures V.8.b et c). Nous avons pu également caractériser cette dynamique par un temps de corrélation de saut à proximité des asphaltènes $\tau_m = 8 \text{ ns}$ et un temps de résidence au voisinage de cet interface $\tau_s = 0.85 \mu s$. Ce dernier temps a permis de retrouver un rayon d'exploration, $r_{2D} \approx [4D_{surf}\tau_s]^{1/2} \approx 3.9 \text{ nm}$, par diffusion à proximité des asphaltènes de tailles comparable à celle trouvée par SANS/SAXS. Ces différentes connections permettent une interprétation cohérente de toutes nos observations, ce qui représente un résultat clé de notre travail.
- (ii) La partie où $D \propto \sqrt{T_2}$ aux faibles valeurs de T_2 , i.e. pour les grandes longueurs de chaînes d'hydrocarbures (figure V.8.a) est donc connectée directement à la zone des grands nombres de carbone dans l'analyse par GC (figure V.8.c). Nous proposons une explication de ce comportement dans la partie suivante. Ce dont nous sommes sûrs est que ce comportement anormal apparaît en présence d'asphaltènes et redevient normal ($D \propto T_2$) en absence d'asphaltènes. Ce que nous pouvons dire également c'est ce que ce comportement ne suit plus la loi de Stokes-Einstein où D et T_2 sont inversement proportionnels à la viscosité. Il en résulte une non-invariance d'échelle de la dynamique des hydrocarbures. Cette non-invariance vient de la très grande dispersion des longueurs de chaînes d'hydrocarbures. Ces dernières sont trop longues pour avoir une affinité dynamique pour les molécules d'asphaltènes. Elles peuvent

néanmoins avoir une diffusion de translation, une diffusion quasi-1D entre les clusters d'asphaltènes.

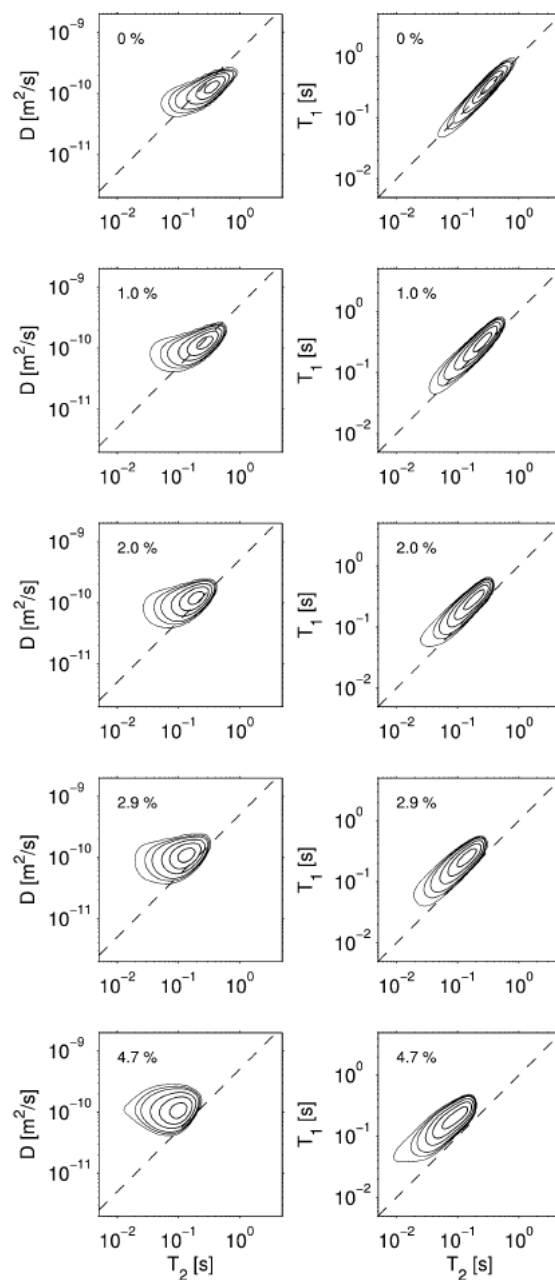


Figure V. 7 Comportement des septres de corrélation D - T_2 et T_1 - T_2 dans de l'huile brute en augmentant progressivement la proportion d'asphaltènes d'après M. Hürlimann ref. 6 de notre article donné en annexe)

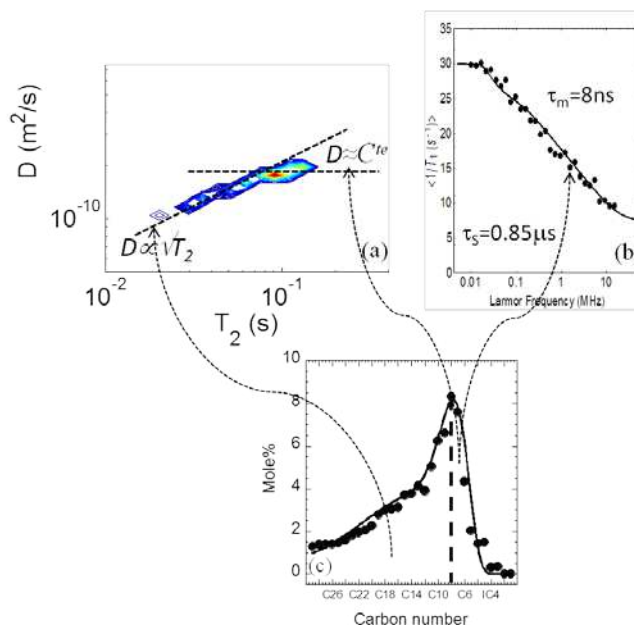


Figure V. 8 Comparaison des données de spectres de corrélation D - T_2 , profil de $\langle 1/T_1 \rangle$ avec la fréquence de Larmor et distribution des longueurs de chaînes d'hydrocarbures pour de l'huile brute avec 9% d'asphaltène. Nous avons indiqué par des flèches en pointillés les connections directes qui existent entre ces différentes expériences. Nous avons présenté ici le cas de l'huile brute en volume, mais les résultats de l'huile confinée sont de même nature.

Enfin, il est très « réconfortant » de constater que nous continuons d'observer ces relations anormales ($D \propto \sqrt{T_2}$ aux faibles valeurs de T_2) dans le cas d'expérience d'imbibition pour l'huile brute avec asphaltènes confinée tant qu'il reste de l'huile brute (figure V.9a). Lorsque la quantité d'huile devient trop faible et corrélativement la quantité de filtrat de boue devient dominante (60%) nous retrouvons pour le filtrat une variation linéaire ($D \propto T_2$) que nous attendons pour ce fluide homogène.

Cette dernière figure représente donc l'aboutissement de notre travail sur ce sujet et conforte l'ensemble des hypothèses que nous avons faites. Nous avons pu représenter sur les figures. V.9 les deux comportements différents ($D \propto \sqrt{T_2}$) pour l'huile brute et ($D \propto T_2$) pour le filtrat de boue que nous distinguons vraiment. Nous pouvons également séparer la contribution de la saumure à la saturation irréductible $S_{wi} = 22.7\%$ qui a un coefficient de diffusion nettement plus élevée et qui suit le comportement classique ($D \propto C^{te}$) d'un fluide mouillant. Ce spectre (D, T_2) dont nous pouvons suivre les saturations et dynamiques des trois fluides confinés individuellement constitue véritablement une première dans l'industrie pétrolière.

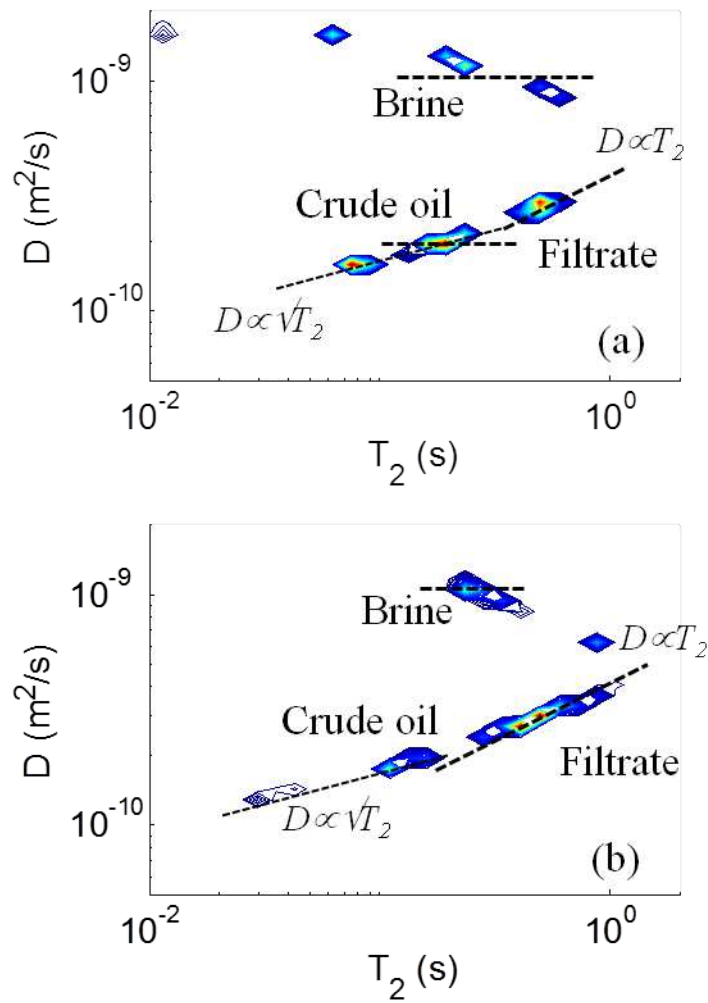


Figure V.9. Spectre de corrélation $D-T_2$ d'un mélange huile brute (9% d'asphaltène)/saumure/filtrat de boue confinée dans le grès de Bentheimer à deux états du processus de l'imbibition . (a) Saturations de la saumure ($S_{wi}=22.7\%$), Huile brute (52.7%, filtrat de boue (24.6%). (b) Saturations de la saumure ($S_{wi}=22.9\%$), Huile brute (17.2%, filtrat de boue (59.8%).

Interprétation de la relation non linéaire $D \propto \sqrt{T_2}$ observée sur de l'huile brute avec asphaltènes

L'un des intérêts du spectre de corrélation à deux dimensions (D - T_2) est d'identifier les dynamiques moléculaires des différentes longueurs d'échelle. La séquence *PGSE* nous permet de sonder la diffusion translationnelle sur l'échelle des micromètres avec un temps de diffusion $\Delta=30\text{ms}$, alors que la séquence *CPMG* explore cette dynamique sur l'échelle des nanomètres. Le comportement anormal observé sur les figures V.6 apparait pour des temps de relaxation T_2 courts, ce qui est dû aux longues chaines d'hydrocarbures.

Nous rappelons qu'à 9%, assumant que tous les asphaltènes sont incorporés dans une masse moléculaire d'approximativement 30kD (réf 27), la séparation entre clusters est de l'ordre du diamètre d'un cluster (figure V.5.b). Cette proximité des clusters d'asphaltènes interrompt vraisemblablement les mouvements de diffusion des longs hydrocarbures à des temps courts brisant la simple proportionnalité dans la corrélation entre le coefficient de diffusion D et le temps de relaxation T_2 . Il est alors possible que des étapes de « stop and go » diffusives quasi-1D des longues chaines d'hydrocarbures puissent l'emporter sur la lente rotation de ces structures transitoirement organisées.

Il est nécessaire de focaliser sur les vitesses de relaxations longitudinale et transversale des longues chaines d'hydrocarbures diffusant entre les clusters d'asphaltènes. Nous avons vu que la majorité (≈65%) des espèces paramagnétiques ($S=1/2$) sont embarquées dans les clusters d'asphaltènes. A partir des propriétés basiques de la relaxation nucléaire dans un système de basse dimension, la fonction de corrélation $G(\tau)$ décrivant la diffusion translationnelle quasi-1D de ces espèces de protons (I) entre les clusters d'asphaltènes tournant lentement et contenant des espèces paramagnétiques (S) peut s'écrire pour les temps longs comme :

$$G(\tau) \propto \frac{e^{-|\tau|/\tau_{rot}}}{\sqrt{\tau/\tau_{1D}}}, \text{ quand } \tau \gg \tau_{1D} \text{ et } \tau_{1D} \ll \tau_{rot} \quad (51)$$

Cette forme de $G(\tau)$ implique l'indépendance de deux processus de relaxation. Premièrement, un processus de diffusion translationnelle à une dimension décrit la diffusion locale des hydrocarbures entre les clusters d'asphaltènes. Ce processus est caractérisé par un temps de corrélation translationnelle τ_{1D} ($\approx 1\text{ns}$). Deuxièmement, un processus de diffusion rotationnelle décrit la rotation lente des clusters d'asphaltènes. Il est caractérisé par un temps de corrélation rotationnelle τ_{rot} ($\gg \tau_{1D}$). La diffusion à une dimension ne se moyenne sur toutes les corrélations dipolaires entre les spins I et S , alors que la diffusion rotationnelle quant à elle, si elle suffisamment rapide, se moyenne sur ces corrélations dipolaires. Bien que l'équation 51 ressemble à celle de L. Zielinski (réf 30), nous voulons décrire comment ces processus de relaxation dépendent du paysage géométrique illustré sur la figure V.5.b.

La première étape consiste à évaluer la densité spectrale $J(\omega)$ de la transformée Fourier cosinus de $G(\tau)$:

$$J(\omega) = \sqrt{2\pi} \sqrt{\tau_{1D} \tau_{rot}} \frac{\sqrt{1 + \sqrt{1 + \omega^2 \tau_{rot}^2}}}{\sqrt{1 + \omega^2 \tau_{rot}^2}} \quad (52)$$

Pour un processus de relaxation dipolaire (I - S) hétéro-nucléaire, $1/T_2$ et $1/T_1$ sont proportionnels aux combinaisons linéaires des densités spectrales aux fréquences de Larmor nucléaire (ω_I) et électronique ($\omega_S = 659 \omega_I$) suivantes:

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_2(\omega_I)} &= 2A \left[J(0) + \frac{3}{4} J(\omega_I) + \frac{13}{4} J(\omega_S) \right] \\ &= 4\sqrt{\pi} A \sqrt{\tau_{1D} \tau_{rot}} \left[1 + \frac{3\sqrt{2}}{8} \frac{\sqrt{1 + \sqrt{1 + \omega_I^2 \tau_{rot}^2}}}{\sqrt{1 + \omega_I^2 \tau_{rot}^2}} + \frac{13\sqrt{2}}{8} \frac{\sqrt{1 + \sqrt{1 + \omega_S^2 \tau_{rot}^2}}}{\sqrt{1 + \omega_S^2 \tau_{rot}^2}} \right] \end{aligned} \quad (53)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_1(\omega_I)} &= A [3J(\omega_I) + 7J(\omega_S)] \\ &= \sqrt{2\pi} A \sqrt{\tau_{1D} \tau_{rot}} \left[\frac{3\sqrt{1 + \sqrt{1 + \omega_I^2 \tau_{rot}^2}}}{\sqrt{1 + \omega_I^2 \tau_{rot}^2}} + \frac{7\sqrt{1 + \sqrt{1 + \omega_S^2 \tau_{rot}^2}}}{\sqrt{1 + \omega_S^2 \tau_{rot}^2}} \right] \end{aligned} \quad (54)$$

La constante A peut être trouvée dans notre article joint dans les annexes. Ces nouvelles équations de relaxation permettent une simulation quantitative des effets relatifs de la diffusion quasi-1D des hydrocarbures par rapport à la diffusion rotationnelle des clusters d'asphaltènes. Leur validité peut immédiatement être vérifiée par une comparaison directe avec les dépendances expérimentales des temps de relaxation T_1 et T_2 avec la viscosité et la température (η/T) à différentes fréquences de Larmor (réf. 1, 31, 32 de l'article *E&F*). Dans ce but, nous illustrons dans la figure V.10.a, les variations théoriques de T_1 et T_2 avec τ_{rot} avec une autre valeur de τ_{1D} . Nous pouvons noter de l'équation 53 que $T_2 \propto 1/\sqrt{\tau_{rot}}$ dans l'intervalle de τ_{rot} dans les cas extrêmes ($\omega_I \tau_{rot} \ll 1$) et ($\omega_I \tau_{rot} \gg 1$). Cette dépendance est compatible avec la légère dépendance en fréquence de T_2 observée dans les expériences et dans la figure V.10.b.

A l'opposé, nous observons une transition nette de $T_1 \propto 1/\sqrt{\tau_{rot}}$ à un plateau $T_1 \approx C^e$ lorsque τ_{rot} avoisine $\omega_I \tau_{rot} \approx 1$. De plus, la valeur de ce plateau dépend drastiquement de la fréquence lorsque $\omega_I \tau_{rot} \gg 1$, ce qui est expérimentalement observé dans la figure 1 de la référence 1 de l'article *E&F*, où $T_1(80\text{MHz}) \approx 10 T_1(2\text{MHz})$ pour les huiles lourdes avec des viscosités élevées. Cette importante dépendance en fréquence est compatible avec la loi de puissance, $1/T_1(\omega_I) \propto \tau_{1D} / \sqrt{(\omega_I \tau_{1D})}$, qui provient de la dynamique à une dimension. Néanmoins, le profil NMRD des longs hydrocarbures calculé avec l'équation 54, figure V.10.b, avec une distance d'approche $\langle d_{IS} \rangle \approx 1.6\text{nm}$ supérieure à celle utilisée pour les hydrocarbures courts, $\approx 0.655\text{nm}$ (figure V.5.b), donne des valeurs de $1/T_1(\omega_I)$ inférieures à celles qui sont rapportées dans la figure V.5.a.

Pour une diffusion rotationnelle, il est admis que $\tau_{rot} = 1/(6D_{rot}) \propto \eta/T$ pour une diffusion à une dimension dans le confinement considéré (figure V.5.b), il a été démontré que pour une chaîne polymère τ_{ID} est relié à la longueur de chaîne N et le coefficient de friction statique ξ par une loi de puissance $\tau_{ID} \propto \xi N^\sigma$ où $0 \leq \sigma \leq 2$. Considérant que la dépendance en température du coefficient de friction statique soit faible devant celle de la diffusion rotationnelle activée, nous pouvons négliger l'effet de la température sur τ_{ID} nous trouvons $T_2(T) \propto 1/[\eta(T)]^{1/2}$. Ce comportement a été expérimentalement observé par Straley pour 10 huiles contenant plus de 4.7% d'asphaltènes. (réf. 35 de l'article *E&F*).

La deuxième étape consiste à considérer que la séquence *PGSE* nous permet de mesurer la diffusion translationnelle dans l'échelle des micromètres à cause du temps de diffusion $\Delta = 30$ ms long. Sur cette grande échelle, la relation entre la diffusion translationnelle et la viscosité est donnée par $D = kT/(6\pi R\eta)$, où R est la taille moléculaire moyenne.

La troisième étape consiste, quant à elle, à utiliser une approche multi-échelles pour connecter la loi de comportement hétérogène, $T_2 \propto 1/\sqrt{\eta}$, sur l'échelle des nanomètres et la loi de comportement homogène, $D \propto 1/\eta$, sur l'échelle des micromètres. Sur la base des arguments physiques présentés ci-dessus, cette approche nous conduit à la loi de comportement non linéaire $D \propto \sqrt{T_2}$, observée pour les petits temps de relaxation T_2 sur les figures V.6, en considérant le « *scaling non-linéaire* » $T_2 \left(\propto \frac{1}{\eta} \right) \rightarrow \sqrt{T_2} \propto 1/\sqrt{\eta}$ qui représente le changement de la dimensionnalité locale de la diffusion des hydrocarbures dû aux clusters d'asphaltènes.

Nous avons représenté sur la figure V.11 (1^{er} quadrant) une représentation graphique des effets de la transformation non linéaire, $T_2 \rightarrow \sqrt{T_2}$, sur les différentes relations entre les coefficients de diffusion de translation et les temps de relaxation transverses (3^{ème} et 4^{ème} quadrants) dans les cas d'une huile brute avec (3^{ème} quadrant) et sans asphaltènes (4^{ème} quadrant). Le 2^{ème} quadrant représentant une simple rotation des échelles. Cette transformation représente l'effet d'un « *scaling non linéaire* » qui transforme les échelles de représentation de la relaxation transverse en présence d'asphaltène. En effet, nous avons observé que les distributions des T_2 de l'huile brute (en volume et en confinement) présentaient des distributions bimodales très larges, dont nous avons réussi à « *fitter* » ces distributions par une somme de deux lois log-normales. Par contre nous avons également observé que les distributions des T_1 pouvaient se « *fitter* » par une seule loi log-normale.

Du fait de la limite asymptotique de cette transformation de *scaling* pour les grandes valeurs de T_2 (petits hydrocarbures). Nous pouvons estimer que ces grandes valeurs de T_2 ne soient pas beaucoup affectées par cette transformation. Il n'en est pas de même pour les petites valeurs de T_2 qui, elles, sont très fortement affectées par cette transformation.

Ce que nous montrons dans cette figure est que nous pouvons parfaitement obtenir une relation de corrélation non linéaire $D \propto \sqrt{T_2}$ en partant de la transformation de *scaling* $T_2 \rightarrow \sqrt{T_2}$. **Autrement dit, c'est au niveau de la dynamique moléculaire (rotation et translation des huiles à longues chaînes) que réside les principaux effets de la présence de l'asphaltène. La diffusion de translation moléculaire restant nettement moins affectée.** La comparaison des résultats obtenus dans les 3^{ème} et 4^{ème} quadrants montrent que nous reproduisons bien le

comportement $D \propto \sqrt{T_2}$ observé pour les huiles avec asphaltènes en partant de $T_2 \rightarrow \sqrt{T_2}$ et $D \propto T_2$ (huile sans asphaltènes).

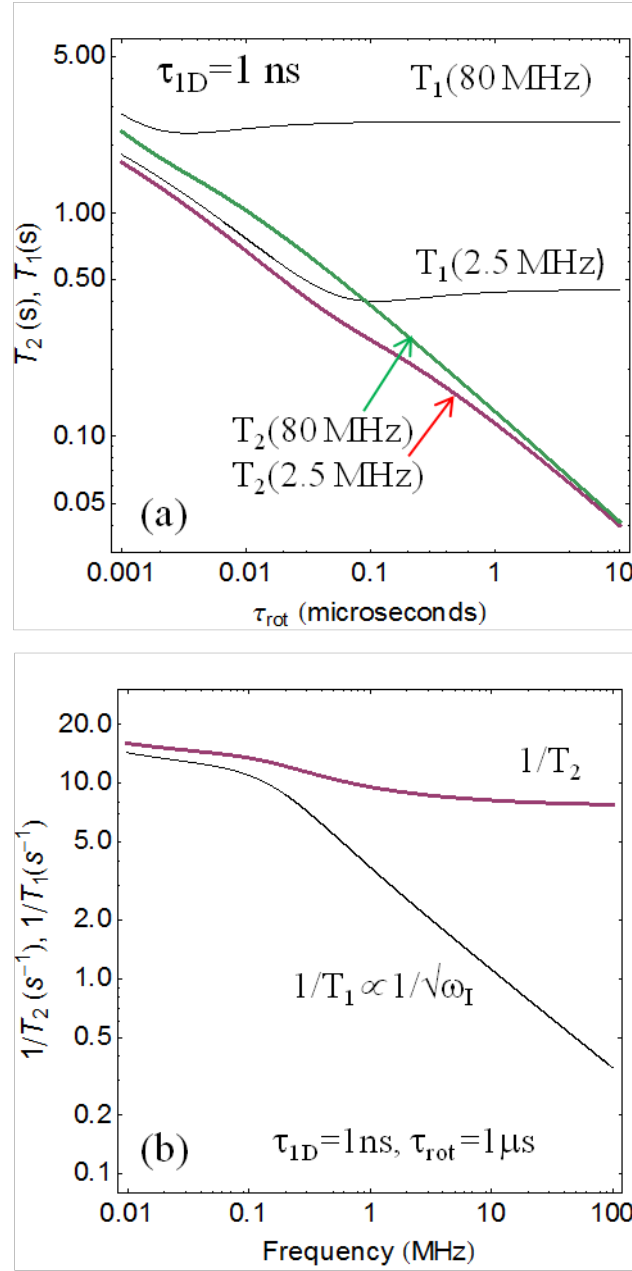


Figure V.10 : (a) Variations théoriques des temps de relaxation longitudinale (T_1) et transversale (T_2) en fonction du temps de corrélation rotationnelle τ_{rot} données par les équations 53 et 54. (b) Variations théoriques de ($1/T_1$) et ($1/T_2$) en fonction de la fréquence de Larmor (MHz).

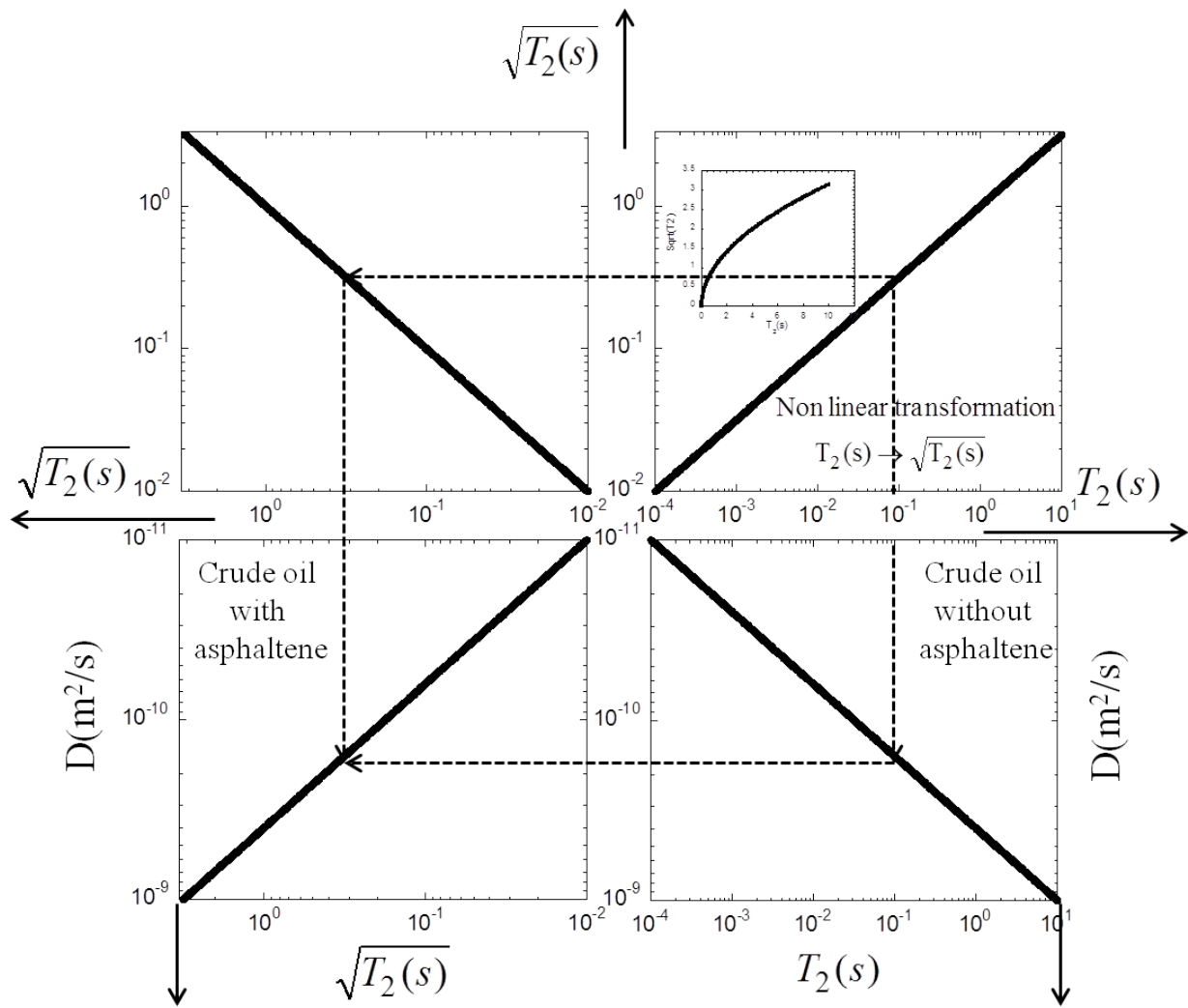


Figure V.11 Effet de la transformation non linéaire $T_2 \Rightarrow \sqrt{T_2}$ sur la relation entre D et T_2

Chapitre VI

Conclusion générale et perspectives

L'objectif essentiel de cette thèse était d'élaborer des séquences *RMN* originales à deux dimensions D - T_2 corrélant les distributions des coefficients de diffusion D et les temps de relaxation transversale T_2 de fluides pétroliers en situation de confinement dans des roches. Ceci afin de répondre à une demande industrielle de *Total* concernant l'évaluation des saturations en hydrocarbures qui sont des paramètres clés pour l'estimation des réserves et la sélection des processus de récupération du pétrole en puits. Ces séquences devant fonctionner dans les différentes configurations de saturations (monophasique, diphasique et triphasique) rencontrées et dans les conditions de température et de pression proches de celles des puits.

Notre travail s'est déroulé essentiellement en cinq étapes.

- 1) La première étape a consisté dans le choix d'une roche pétrolière représentative. Ce choix s'est porté sur un grès poreux homogène, perméable, peu argileux et à faible teneur en ions paramagnétiques à base de fer (Fe^{3+}). Des mesures de caractérisation multi-échelles ont été effectuées. Dans un premier temps au *PMC* de l'*Ecole Polytechnique* pour caractériser la distribution de tailles de pores avec le relaxomètre *RMN* et sur la teneur en ions Fe^{3+} . Nous avons pu vérifier qu'à la fréquence de travail des logs *RMN* (2.5 MHz) il y avait une taille de pore privilégiée. D'autres mesures plus spécifiques ont été réalisées au *CST* de *Total* à Pau pour caractériser les paramètres structuraux de cette roche, à savoir la porosité, la perméabilité, le volume des pores. Les différents fluides ont aussi été choisis pour répondre aux spécificités des expériences projetées.
- 2) La deuxième étape a consisté dans la mise en route du nouveau spectromètre *RMN* (*Oxford Instrument*) installé au *CST* de *Total* à Pau. Au cours de cette étape, nous avons installé les principales séquences de *RMN* à une dimension requises pour ce travail. nous pouvons citer par exemple les séquences d'acquisition des vitesses de relaxation transverses $1/T_2$ et longitudinales $1/T_1$ et les séquences de gradient de champ pulsé qui permettent de mesurer le coefficient de diffusion de translation D des fluides pétroliers étudiés. Dans chaque cas, nous avons réussi à interfacer les différentes expériences réalisées avec notre programme d'inversion de la transformée de Laplace pour donner les distributions des T_2 , T_1 et D à une dimension. Cependant, nous nous sommes aperçus qu'avec la *RMN* à une dimension, les différences de T_2 n'étaient pas suffisantes pour séparer les distributions individuelles d'un mélange composé de répartitions volumiques égales d'huile brute, de saumure et de boue de forage. Une dimension supplémentaire dans les expériences *RMN* s'est donc avérée absolument nécessaire.
- 3) La troisième étape a donc consisté dans l'introduction de la diffusion comme dimension supplémentaire *RMN* par la séquence D - T_2 de mesure des corrélations de spin à deux dimensions entre le coefficient de diffusion de translation D et le temps de relaxation transversale T_2 . Différents essais ont eu lieu pour caractériser le comportement individuel des différents fluides (saumure, huile brute, filtrat de boue) en milieu homogène et en confinement dans le grès de Bentheimer dans des conditions de température et de pression proches de celles du puits. Dans chaque cas, les résultats ont été présentés sous forme de distributions à deux dimensions qui facilitent l'interprétation. Le cas particulier des fluides à grande viscosité a demandé des modifications importantes de la séquence D - T_2 , notamment pour l'élimination des courants de Foucault qui perturbaient les mesures. Enfin, cette séquence D - T_2 a été appliquée

dans le cas d'une saturation triphasique (saumure/huile/filtrat de boue) pour suivre quantitativement les différents fluides au cours des étapes d'invasion-drainage.

- 4) La quatrième étape, non prévue initialement, nous a permis de trouver des résultats physico-chimiques nouveaux dans le cas des huiles brutes contenant de l'asphaltène. Pour cela, différentes techniques complémentaires ont été utilisées. La résonance paramagnétique électronique (*RPE*) a permis de quantifier les ions paramagnétiques de vanadyl VO^{2+} ainsi que des radicaux organiques stables en présence ou non d'asphaltène. La micro-chromatographie d'exclusion de taille couplée avec la détection par spectrométrie de masse en haute résolution ont démontré le piégeage de différents métaux (*Ni, Fe, S et V*) dans des composés de métalloporphyrine (*MP*) piégés dans la partie polaire des nanoagrégats d'asphaltène. Ces deux techniques ont montré que 2/3 des VO^{2+} étaient piégés dans les composés (*MP*) inclus dans ces nanoagrégats d'asphaltène et 1/3 étaient libres en solution. Les analyses par chromatographie gazeuse et par perméation en gel ont permis d'obtenir les distributions de longueurs de chaînes des hydrocarbures sur une très grande étendue de nombre de carbone. Nous avons montré la grande ressemblance entre les formes de ces distributions et celles venant des temps de relaxation transversaux et longitudinaux mesurés par *RMN* à différentes fréquences de Larmor. Ceci a démontré que la dynamique des hydrocarbures était fortement corrélée à leurs longueurs de chaînes. Enfin, l'interprétation des variations avec la fréquence de Larmor des vitesses de relaxation longitudinales moyennes $\langle 1/T_1 \rangle$ a démontré que les petits hydrocarbures (C_8 - C_{10}) présentaient une dynamique bidimensionnelle sur (ou au voisinage) de la surface des nanoagrégats d'asphaltes. Différents paramètres dynamiques ont pu ainsi être mesurés à *PMC (Ecole Polytechnique)* comme le coefficient de diffusion surfacique et le temps de résidence de ces petits hydrocarbures à la surface de ces nanoagrégats. nous en avons déduit un rayon d'agrégat d'asphaltène de l'ordre de 3.9 nm en bon accord avec les mesures préalables de diffusion aux petits angles des rayons *X* et des neutrons.
- 5) Toutes ces mesures ont finalement permis d'expliquer les comportements apparemment paradoxaux des spectres *RMN D-T₂* des mélanges (saumure/huile/filtrat de boue) au cours de différentes expériences d'imbibition-drainage dans des roches pétrolières. Notamment dans le cas des huiles brutes avec asphaltène où nous avons observé les relations: $D \propto \sqrt{T_2}$, pour les T_2 courts (longues chaînes) et $D \approx C^{te}$, pour les T_2 longs (courtes chaînes). Ces comportements sont très différents de ceux que nous avons observé dans les cas d'huiles de synthèse et de fluides homogènes à toutes les échelles où nous avons trouvé le comportement classique $D \propto T_2 \propto 1/\eta$ conforme à la loi de Stokes-Einstein. Nous avons de plus montré la persistance de ces comportements paradoxaux à température et pression variables. Un *scaling* non-linéaire $T_2 \rightarrow \sqrt{T_2}$ a montré que c'est au niveau de la dynamique moléculaire (de rotation et de translation) des hydrocarbures de longues chaînes moléculaires que résident les principaux effets de l'asphaltène. Ce *scaling* a été bien expliqué en considérant deux processus de diffusion des hydrocarbures, une diffusion translationnelle quasi-1D des longs hydrocarbures mobiles et une diffusion rotationnelle des clusters d'asphaltes. Le deuxième comportement $D \approx C^{te}$, pour les T_2 longs prouve l'affinité dynamique entre hydrocarbures et asphaltène. Ce résultat est nouveau dans le domaine pétrolier. Il est porteur d'informations chimiques

nouvelles que nous pouvons obtenir par des expériences de *RMN* à deux dimensions utilisables en puits. Un autre résultat nouveau est la possibilité de suivre continument, sur le spectre (D, T_2) , les saturations et les dynamiques des trois fluides confinés individuellement au cours d'une expérience d'imbibition-drainage. C'était l'objectif premier de cette thèse et ceci constitue véritablement une première dans l'industrie pétrolière.

Les perspectives de cette étude sont multiples. Tout d'abord, nous poursuivrons l'élaboration de techniques *RMN* à deux dimensions en améliorant la performance des séquences de gradients pulsés. Il faut éviter les problèmes venant des courants de Foucault qui sont à l'origine des déphasages intempestifs des *FID* et qui limitent la performance des séquences. D'autres séquences permettent de mesurer des coefficients de diffusion plus faibles (huile brutes plus lourdes) par l'utilisation de cohérences à plusieurs quantas. Nous essaierons de remédier au problème de l'application d'une *PGSE* avant une *CPMG* qui retarde le temps d'acquisition de la première valeur de l'aimantation. Il faut également améliorer les techniques d'inversion par transformée de Laplace en présence de bruit important. Nous essaierons pour cela des techniques de filtres passe-bas des signaux d'entrée qui permettront d'éliminer les artefacts observés dans les expériences présentant plusieurs fluides pétroliers.

D'un point de vue physico-chimique nous chercherons à mieux comprendre l'origine des comportements en $(D \propto \sqrt{T_2})$ pour les huiles brutes avec asphaltène. Nous avons avancé différentes hypothèses, notamment un processus de diffusion avec différentes étapes de « stop and go » dans l'espace très encombré entre les clusters d'asphaltènes. Il serait aussi intéressant de généraliser nos expériences à d'autres huiles en faisant varier le taux d'asphaltènes. Nous essaierons d'élargir le domaine des spectres de corrélation $D-T_2$ du côté des temps T_2 faibles.

Nous devons étudier, en détail, les saturations relatives des fluides en confinement. Le changement des positions des pics de chaque fluide, dans chaque étape de saturation, peut être relié à des phénomènes physico-chimiques et pétrophysiques. Pour cela, les différents états de saturation et les ordres d'injection devront être variés.

Dans ce travail, un seul type de roche a été utilisé. Nous avons uniquement travaillé avec le grès Bentheimer. Ce travail devra être enrichi en effectuant les mêmes opérations sur d'autres grès, des carbonates et mêmes des schistes. Comme cela a déjà été cité plus haut, il faudra travailler avec d'autres huiles brutes et également d'autres saumures et d'autres filtrats de boues de forage.

Enfin, une collaboration sera poursuivie sur le transfert en puits de nos expériences de *RMN* à deux dimensions. Des forages sont en cours et des analyses de *logs RMN* seront prochainement engagées par *Total*. Nous pourrons ainsi voir si nos observations se généralisent aux résultats obtenus en puits.

Annexes

Annexe A : La perméabilité

Nous désignons par le substantif de perméabilité l'aptitude des roches à laisser circuler les fluides contenus dans son volume poreux. Au laboratoire, pour des mesures de routine et de prestation sur les carottes ou même les échantillons de roche d'affleurement, c'est la perméabilité au gaz qui est mesurée sur les échantillons lavés et séchés, montés en cellules dites de « Hassler », et soumis à une pression de confinement de 10 à 50 bar. Il est recommandé d'utiliser une pression de confinement de 20 bar, premier palier de pression utilisé en mesures sous contraintes, et pression nécessaire pour tenir compte d'échantillons vacuolaires ou non parfaitement cylindriques. Ceci afin d'éviter le passage du gaz entre l'échantillon et sa gaine. Les mesures de perméabilité K sont calculées avec la loi de perte de charge (ou Darcy généralisée) :

$$\frac{\partial P}{\partial x} = \frac{\mu Q_m}{AK\rho} \left(1 + \underbrace{\frac{u Q_m}{\mu A}}_{\text{écart à la loi de Darcy}} \right)$$

où ρ est la masse volumique, Q_m le débit massique et u le paramètre de forme des pores.

1. La perméabilité au gaz (K_g)

La mesure est effectuée en débit permanent. Les gaz utilisés sont l'hélium ou l'azote. Dans le cadre de notre étude, le gaz utilisé est l'hélium. Le calcul de K_g s'effectue en utilisant la loi de Darcy, tenant compte de la compressibilité du gaz. Nous avons dans le cas d'un écoulement parallèle :

$$K_g = \frac{2 P_a Q \mu L}{S (P_e^2 - P_s^2)}$$

K_g = perméabilité (Darcy) (1 Darcy = $0.987 \cdot 10^{-12}$ m²)

q = débit (cm³/s)

μ = viscosité (centipoise)

L = longueur de l'échantillon (cm)

S = surface de l'échantillon (cm²)

P_e = Pression entrée (atmosphère)

P_s = Pression sortie (atmosphère)

P_a = Pression de mesure du débit du gaz.

Les mesures sur les échantillons peu perméables seront effectuées par la méthode des écoulements transitoires, car il n'est pas possible d'attendre l'équilibre de pression.

1. Les sources principales d'erreurs sur la mesure

Les sources principales d'erreurs sur la mesure de la perméabilité sont :

- la présence de fissures,
- la présence de vacuoles,
- les interactions fluide – roche,
- un écoulement non laminaire et
- un séchage trop élevé (dans le cas de milieux argileux)

La mesure de perméabilité, une des plus sujettes à caution en laboratoire, devra être corrigée ou critiquée pour les effets des contraintes. En plus, il y a la critique par rapport à la valeur de contrainte de confinement qui doit être suffisante (20 bars) pour éviter un écoulement entre la gaine et l'échantillon (cas de non cylindricité parfaite, de vacuoles ...).

2. Les effets des contraintes :

Parmi ces effets, nous pouvons citer :

a) L'effet Klinkenberg ou glissement aux parois, cas du gaz

Sous le régime stable et en écoulement laminaire, Klinkenberg a démontré que la perméabilité aux gaz était approximativement une fonction linéaire de la pression réciproque. La réalisation d'une telle fonction dépend du nombre de Knudsen. Si ce dernier est compris entre 0.01 et 0.1, l'approche de Klinkenberg est acceptée.

Lors du déplacement du gaz, à pression faible, les molécules séparées par leur libre parcours moyen s'entrechoquent et choquent les parois des pores, en s'écoulant toutes à la même vitesse. Par contre, pour un liquide, la vitesse est plus importante au centre du pore que contre le grain où elle devient nulle. Lorsque nous augmentons la pression moyenne du gaz, celui-ci tend à se comporter comme un liquide et la perméabilité diminue. Klinkenberg a relié la perméabilité apparente K_a au gaz pour une pression donnée moyenne P_m à la vraie perméabilité K_L par la relation :

$$K_a = K_L(1 + b/P_m)$$

K_a = perméabilité au gaz mesurée

P_m = pression moyenne

K_L = perméabilité liquide équivalente, i.e., perméabilité absolue, K

b : paramètre dépendant du gaz utilisé qui reflète, à une certaine extension, les propriétés de la roche.

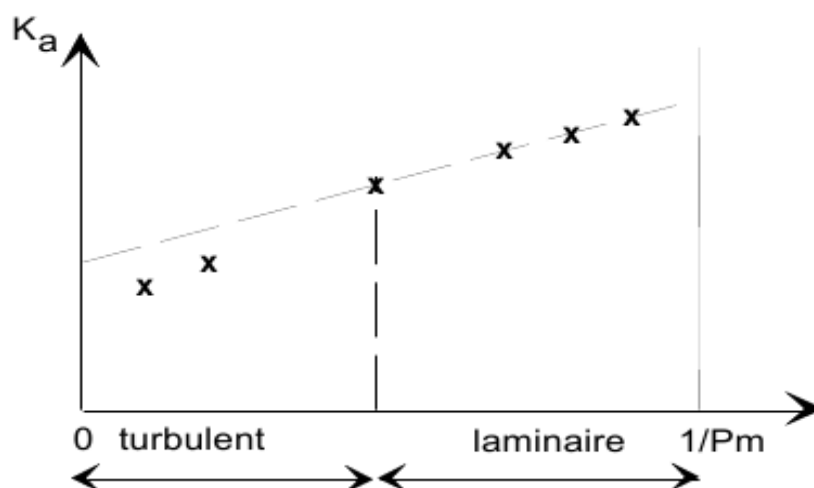


Figure 1 L'effet Klinkenberg

b) L'effet de turbulence

Normalement si nous augmentons le débit, la pression différentielle aux bornes de l'échantillon augmente proportionnellement. A débit élevé, ceci n'est plus le cas dû au passage d'un régime laminaire à un régime turbulent, la loi de Darcy n'étant plus valable. Aussi les mesures sont-elles effectuées à régime laminaire.

c) L'effet des argiles

Dans le cas des échantillons argileux, la mesure après lavage et séchage classique surestime la valeur de K_g . En effet, le séchage tend à effondrer les agrégats d'argiles qui laissent ainsi un passage plus important au gaz.

Références :

KLINKENBERG, L. J.(1941), The permeability of porous media to liquids and gases, Drilling and Production Practice, American Petroleum Inst., pp. 200–213.

Annexe B : La porosité et la masse volumique

1. Définition de la porosité :

Les roches sédimentaires sont constituées de grains de matière solide, de forme quelconque plus ou moins cimentés entre eux et entre lesquels existent des espaces vides qui contiennent les fluides (eau, gaz, hydrocarbures). La porosité Φ peut être calculée à partir du volume des pores, vide ou saturé en fluide, et du volume total d'un échantillon de roche :

$$\Phi = \frac{V_p}{V_t}$$

avec V_p le volume poreux, V_s le volume solide et V_t le volume total.

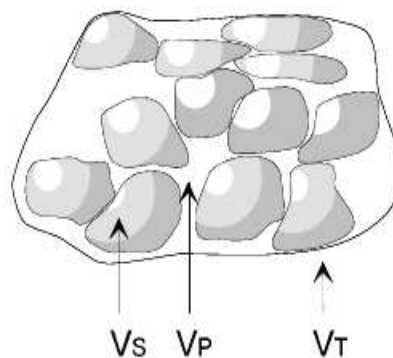


Figure 2 Schéma représentatif des volumes poreux, solide et total

Φ peut, donc, s'écrire sous forme :

$$\Phi = \frac{V_p}{V_t} = \frac{(V_t - V_s)}{V_t}$$

La porosité Φ est exprimée généralement en pourcentage.

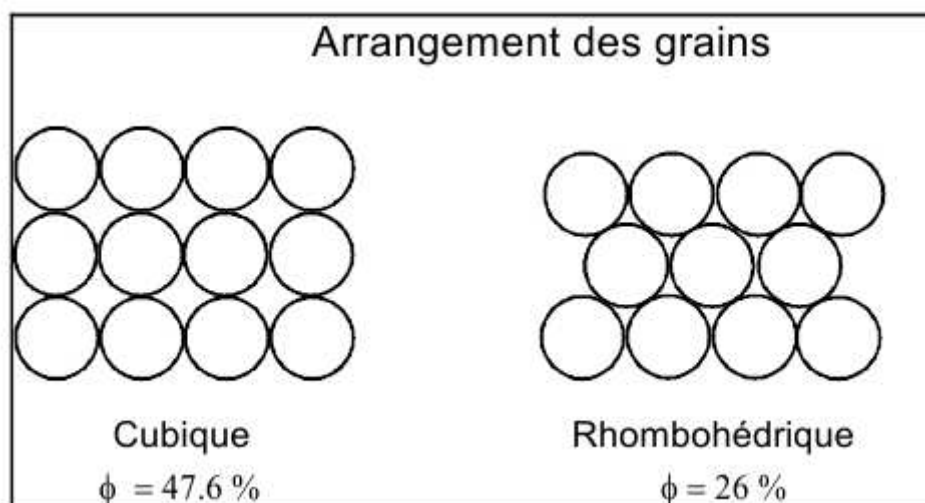


Figure 3 : Variation de la porosité en fonction de l'arrangement des grains constituant le volume solide

La porosité d'un échantillon de roche est intrinsèquement liée à la dimension des grains, leur forme et leur distribution. Sur la figure 2, les grains sont représentés en deux dimensions par des disques du même diamètre. Nous supposons, donc, que les grains ont la même forme et la même dimension. Néanmoins, pour deux arrangements différents, donc deux distributions différentes, nous obtenons deux valeurs différentes de la porosité.

2. Mesure de la porosité :

Bien que le calcul de la porosité soit très simple, sa mesure qui dépend d'au moins deux paramètres n'est pas laborieuse mais nécessite de la précision. Il y a, donc, un ensemble de mesures qui s'effectuent « en routine ». Ces mesures sont systématiquement effectuées dans le cadre de plusieurs séquences. Ces dernières dépendent de la nature des échantillons. Elles se résument, dans le cadre de notre étude, à l'ensemble ci-dessous :

- *L'échantillonnage* : Les dimensions des échantillons dépendent de la provenance et de la nature des carottes. Nos échantillons sont issus d'un grès d'affleurement. Ils mesurent 37 mm de diamètre et 50 mm de long.
- *Le lavage* : C'est une étape très délicate à opérer dans le cas de carottes prélevées dans un puits d'exploration ou de test. Cela nécessite l'utilisation de solvants dans des cellules appropriées. Nos échantillons étant issus d'un grès d'affleurement, nous n'avons pas besoin de les laver.
- *Le séchage en étuve à 80°*. Cette opération est nécessaire afin d'éviter que la vapeur d'eau ou toutes autres impuretés de l'air ne s'incrustent dans les pores de nos échantillons.
- *La pesée de l'échantillon sec*.
- *La mesure du volume total de l'échantillon (V_t)*. Le volume total est également calculé. Nous disposons de deux méthodes distinctes de mesures nous permettant de le faire :
 - La mesure géométrique du diamètre D et de la longueur L puis l'application du calcul élémentaire $V_t = \frac{\pi \cdot D^2}{4} * L$

- *La mesure par pesée de l'échantillon* immergé dans le mercure et soumis à la poussée d'Archimède $V_t = \frac{M_{Hg}}{\rho_{Hg}}$

La mesure par la pesée prend en compte les irrégularités de l'échantillonnage comme la forme cylindrique imprécise. Il y a le risque pour le mercure de s'introduire dans le milieu poreux sans oublier les risques sur la santé. Ce dernier point a été judicieux dans la décision prise sur la mesure du volume total de notre série d'échantillons.

- *La mesure du volume solide (V_s).* Dans notre étude, la méthode utilisée est l'injection d'hélium, dans le cadre de la pycnométrie, et en appliquant la loi de Mariotte :

$$P_1 * V_1 = P_2 * (V_1 + V_2 - V_s)$$

P_1 et P_2 sont les pressions d'hélium et V_1 et V_2 sont les volumes de références des chambres.

V_s est le volume solide.

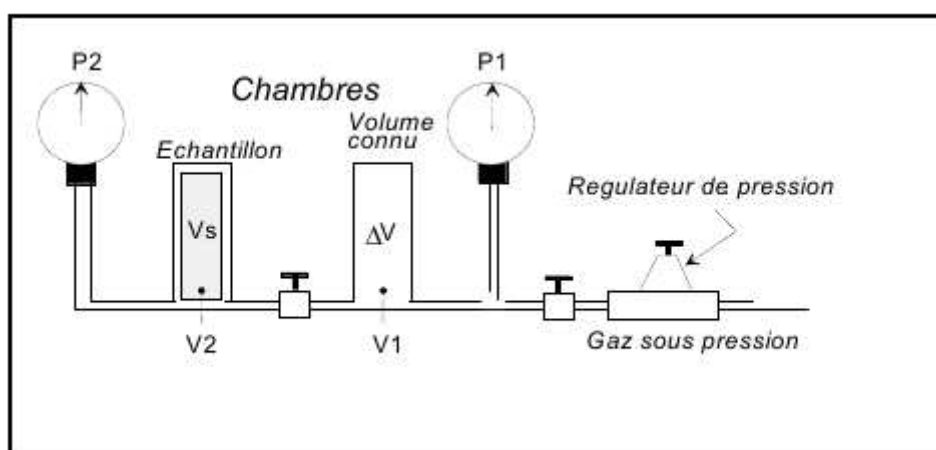


Figure 4 : Description du schéma expérimental de l'appareil de mesure de la porosité

Le système thermodynamique peut être divisé en deux états, l'état 1 : (P_1 , V_1) et l'état 2 : (P_2 , $V_1 + V_2 - V_s$).

V_1 est le volume de l'enceinte de référence, V_2 est le volume de l'enceinte de mesure et V_s est le volume solide de l'échantillon

P_1 est la pression du gaz dans l'enceinte de référence et P_2 est la pression du gaz après détente dans l'enceinte de mesure

- *La mesure du volume poreux (V_p).*

Nous serions tentés de le calculer directement à partir des volumes (total et solide). Néanmoins, il existe des bancs qui nous permettent de le faire avec plus de précision. Dans notre étude, nous avons également opté pour l'utilisation de l'hélium et l'application de la loi de Mariotte. Celle-ci s'écrit dans ce cas comme suit :

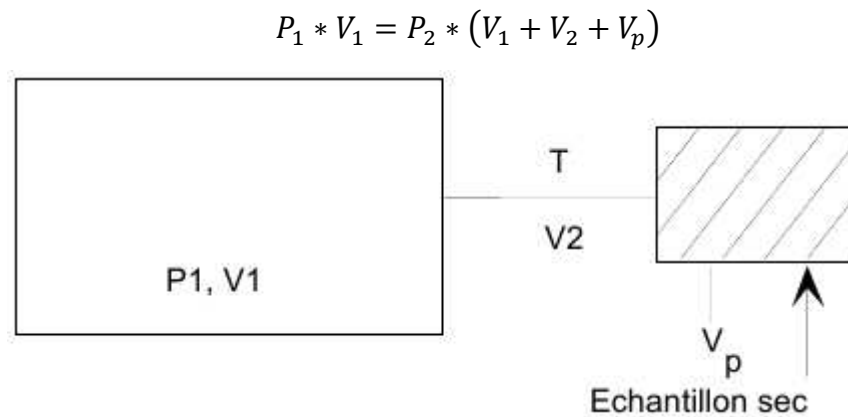


Figure 5 Description du schéma expérimental de la mesure du volume poreux

Cette fois-ci également, le système thermodynamique est divisé en deux états, l'état 1 : (P_1, V_1) et l'état 2 : $(P_2, V_1 + V_2 + V_p)$.

- Finalement, le calcul de la porosité est opéré par les trois manières suivantes :

$$\Phi = \begin{cases} \frac{(V_t - V_s)}{V_t} \\ \frac{V_p}{V_t} \\ \frac{V_p}{V_p + V_s} \end{cases}$$

3. Incertitude et représentativité de la mesure de la porosité :

L'incertitude sur la mesure, en principe inférieure à 50 %, est fonction :

- de la technique de prélèvement des échantillons.
- de la qualité du lavage et du séchage : il y a un risque que tous les fluides ne soient pas évacués.
- de la géométrie externe de l'échantillon
- de la régulation de la température
- des étalonnages des balances et du pycnomètre
- de la qualité de la mise en œuvre de chaque procédure
- de la présence d'argile. La porosité augmente d'autant plus que l'échantillon est argileux, lorsque la température de séchage est élevée.

La masse volumique du solide est donnée par $\rho = \frac{\text{massedel'échantillon}}{\text{volumesolide}}$ en g/cm³.

Une critique rapide des mesures s'effectue par l'analyse des données de masse volumique par

rapport à la minéralogie dominante. Nous devons avoir les résultats rapportés dans le tableau ci-dessous :

Minéralogie	ρ (g/cm ³)
Les quartz	2.65
Les calcaires	2.70
Les dolomies	2.84 à 2.87

Table 1 Lien entre la minéralogie et la masse volumique des grains

Annexe C : Les Séquences de gradients de champ pulsés et leur application aux milieux poreux :

4. La RMN et le coefficient de diffusion D :

a) RMN :

Dans une solution en volume, la relaxation magnétique nucléaire *RMN* est sensible à l'autodiffusion par translation moléculaire. L'échelle des temps accessibles par cette méthode s'étend des picosecondes aux nanosecondes. Dans le cas des fluides confinés dans les pores, l'échelle des temps accessibles s'étend des nanosecondes aux microsecondes. Dans ce cas dernier cas, il est possible de mesurer la diffusion de translation aux interfaces relative aux impuretés paramagnétiques situées à la surface des pores. Pour les molécules sphériques, les vitesses de relaxation mesurées sont proportionnelles au temps de corrélation de translation, défini par la loi de Debye :

$$\tau_c = 36\pi\eta r_c^3 / (3kT)$$

b) Le gradient de champ magnétique pulsé (*PFG* pour *Pulsed Gradient Field*) :

Dans une solution en volume, la méthode *PFG* est sensible à la diffusion de translation (l'échelle des temps varie des millisecondes aux secondes). Dans les pores, la méthode *PFG* est sensible à la diffusion restreinte par la taille du pore. Il y a donc nécessité de développer des techniques *RMN* multi-échelles. Nous les représentons brièvement sur le schéma de la figure 6.

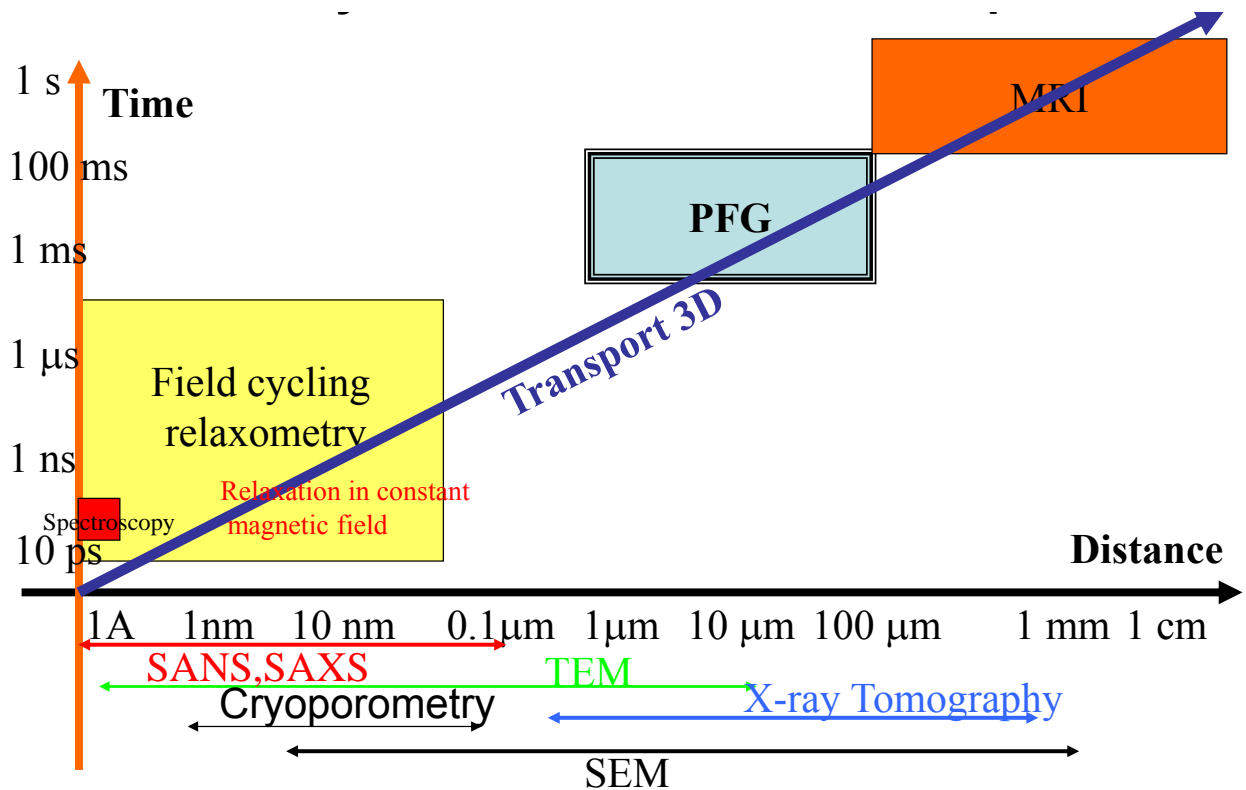


Figure 6 Différentes techniques RMN multi-échelles utilisées au laboratoire PMC

c) La diffusion de translation :

Rappelons les bases de la diffusion de translation à une dimension. La première loi de Fick s'écrit, pour une concentration de molécules $C(x,t)$:

$$J(x,t) = -D \frac{\partial C(x,t)}{\partial x}$$

La deuxième loi de Fick, quant à elle, s'écrit

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2}$$

A trois dimensions ces deux lois s'écrivent :

$$\begin{cases} \vec{J}(\vec{r},t) = -\vec{D} \cdot \nabla C(\vec{r},t) \\ \frac{\partial C(\vec{r},t)}{\partial t} = -\nabla \cdot \vec{J}(\vec{r},t) \end{cases}$$

Le coefficient d'auto-diffusion caractérise la dynamique translationnelle des molécules (ions). C'est le procédé de transport le plus général des molécules dans un fluide. La relation d'Einstein-Stokes qui décrit ce

coefficient s'écrit

$$D = \frac{kT}{f}$$

Sachant que, pour les molécules sphériques, f s'écrit

$$f = 6 \pi \eta r_s$$

Dans le cas de la *RMN*, le temps de corrélation de translation s'écrit

$$\tau_t = \frac{d^2}{2D}$$

où d est le diamètre des molécules.

Dans le cas de l'auto-diffusion, où il n'y a pas de gradient de concentration, la probabilité totale $P(\mathbf{r}_I, t)$ de trouver la molécule à la position \mathbf{r}_I au temps t est liée au propagateur de diffusion $P(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_I, t)$. Dans le cas d'une diffusion isotrope dans un milieu homogène et à trois dimensions, ce dernier s'écrit sous une forme gaussienne

$$P(\vec{r}_0, \vec{r}_1, t) = \frac{1}{(4\pi Dt)^{3/2}} \exp\left(-\frac{(\vec{r}_1 - \vec{r}_0)^2}{4Dt}\right)$$

Nous en déduisons le déplacement quadratique moyen

$$\langle (\vec{r}_1 - \vec{r}_0)^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} d\vec{r}_0 \int_{-\infty}^{\infty} (\vec{r}_1 - \vec{r}_0)^2 \rho(\vec{r}_0) P(\vec{r}_0, \vec{r}_1, t) d\vec{r}_1$$

qui s'écrit, pour le propagateur de diffusion, suivant la loi bien connue :

$$\langle (\vec{r}_1 - \vec{r}_0)^2 \rangle = nDt$$

Avec $n=2, 4, 6$ en *1D*, *2D* et *3D* respectivement.

5. Les principes de base de la PFG :

Nous reprenons ici un calcul bien connu et développé originalement par Stejskal et Tanner et

détaillé ensuite dans les livres de W. Price et P. Callaghan. Appelons \vec{g} le gradient de champ magnétique, \vec{r} la position spatiale et ω_0 la fréquence de résonance de Larmor. En présence de ce gradient magnétique, la fréquence effective ω_{eff} est différente de celle de Larmor. En effet, cette dernière s'écrit

$$\omega_{eff}(\vec{r}) = \omega_0 + \gamma (\vec{g} \cdot \vec{r})$$

avec, pour la *PFG*

$$\vec{g} = \nabla B_0 = \frac{\partial B_0}{\partial z} \vec{e}_z$$

en imposant au gradient de champ magnétique la direction de l'axe des z , nous trouvons finalement,

$$\omega_{eff}(\vec{r}) = \omega_0 + \gamma g z$$

Lors de l'utilisation d'une séquence à échos de spin comme la séquence de Hahn, il est important de prendre en compte les déphasages cumulés en présence d'un tel gradient de champ magnétique. Pour un seul spin, le déphasage cumulé s'écrit

$$\begin{aligned} \phi(t) &= \gamma B_0 t + \gamma \int_0^t g(t') z(t') dt' \\ &= \gamma B_0 t + \gamma g \int_0^t z(t') dt' \quad (\text{pour un gradient constant}) \end{aligned}$$

Le premier terme de la somme correspond au déphasage dû au champ magnétique constant et le deuxième terme au gradient de champ appliqué.

Dans une séquence comprenant la séquence d'échos de Hahn et des *pulses* de gradient de champ (*PGSE* pour *Pulsed Field Gradient Spin Echoes*) comme celle que nous reportons sur la figure 7, à la fin du temps τ , le spin i se déphase pendant l'action du gradient :

$$\phi(\tau) = \gamma B_0 \tau + \gamma \int_0^\tau z(t') dt'$$

Après le temps d'attente τ , un pulse π est appliqué pour changer les signes du temps et de la phase. Au temps $t_I + \Delta$, un second gradient est appliqué en présence de déplacement des spins le long de z . A la fin de la séquence, le déphasage cumulé du spin i relativement à la position initiale

$z=0$ est

$$\begin{aligned}\phi_i(2\tau) &= \left\{ \gamma B_0 \tau + \gamma g \int_{t_1}^{t_1+\delta} z_i(t') dt' \right\} \\ &\quad - \left\{ \gamma B_0 \tau + \gamma g \int_{t_1+\Delta}^{t_1+\Delta+\delta} z_i(t') dt' \right\} \\ &= \gamma g \left\{ \int_{t_1}^{t_1+\delta} z_i(t') dt' - \int_{t_1+\Delta}^{t_1+\Delta+\delta} z_i(t') dt' \right\}\end{aligned}$$

Pour un ensemble de spins avec différentes positions initiales et finales, l'intensité normalisée du signal de l'écho au temps $t=2\tau$ représente le déphasage cumulé sur tous les chemins de diffusion

$$\begin{aligned}A(2\tau) &= A(2\tau)_{g=0} \int_{-\infty}^{\infty} P(\phi, 2\tau) e^{i\phi} d\phi = A(2\tau)_{g=0} \int_{-\infty}^{\infty} P(\phi, 2\tau) \cos(\phi) d\phi \\ &= A(2\tau)_{g=0} \int_{-\infty}^{\infty} P(\phi, \Delta) \cos(\phi) d\phi\end{aligned}$$

où $P(\phi, 2\tau)$ est la distribution de phase $\int_{-\infty}^{\infty} P(\phi, 2\tau) d\phi = 1$

Cependant, il ne faut pas oublier l'effet de la relaxation magnétique. Sous l'effet de celle-ci, lorsque le temps τ est varié, l'atténuation s'écrit

$$A(2\tau) = A(0) \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2}\right) f(\delta, g, \Delta, D)$$

avec Δ variant d'une milliseconde à une seconde, $\delta \ll \Delta$ varie entre zéro et dix millisecondes et g est très souvent constant. Le premier terme de l'atténuation est celle qui est due à la relaxation. La seconde est due à la diffusion. Cette expérience est d'autant plus facile à réaliser que le temps de relaxation T_2 est long. Dans ce cas, nous obtenons :

$$E(2\tau) = \frac{A(2\tau)}{A(2\tau)_{g=0}} = f(\delta, g, \Delta, D)$$

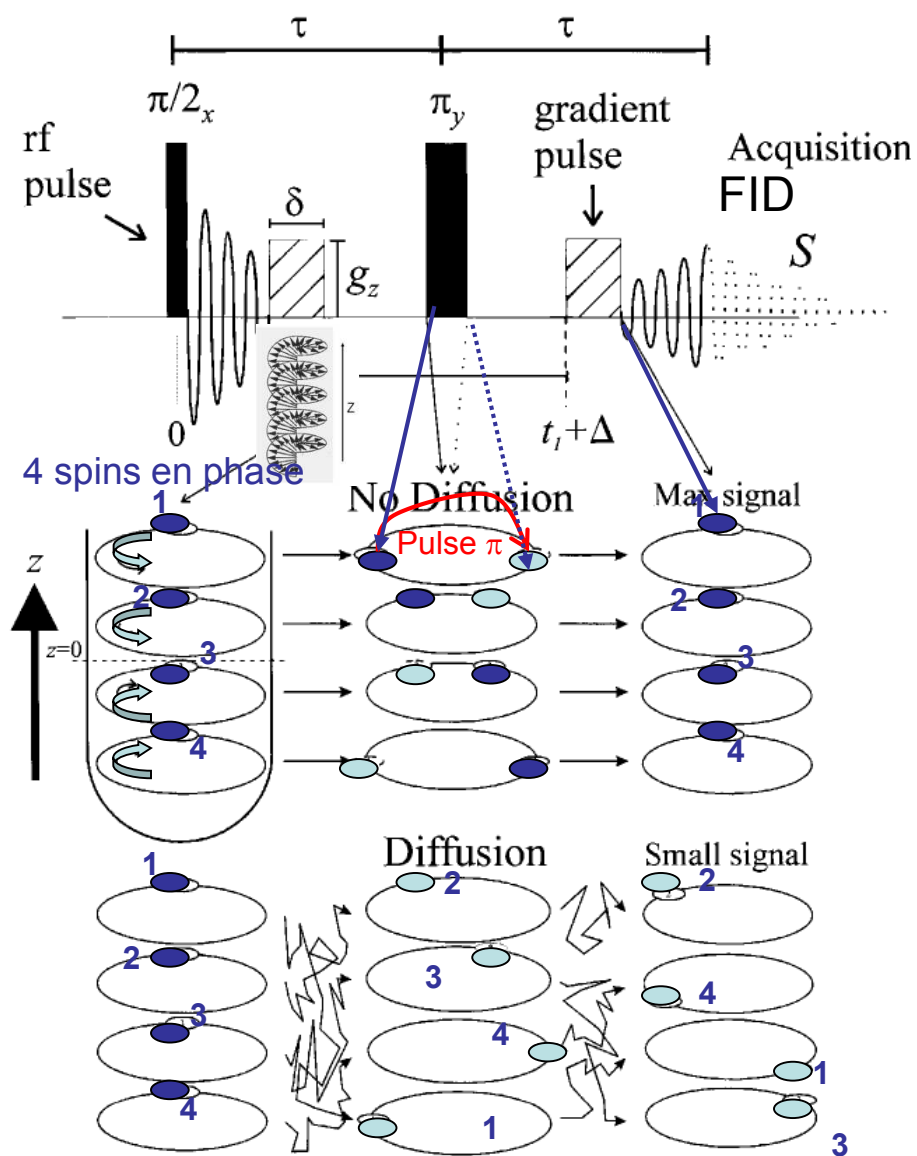


Figure 7 Description de la PGSE et du déphasage de 4 spins

6. L'expression de l'atténuation du signal avec la diffusion

i. L'approche par l'approximation d'une distribution de phase gaussienne :

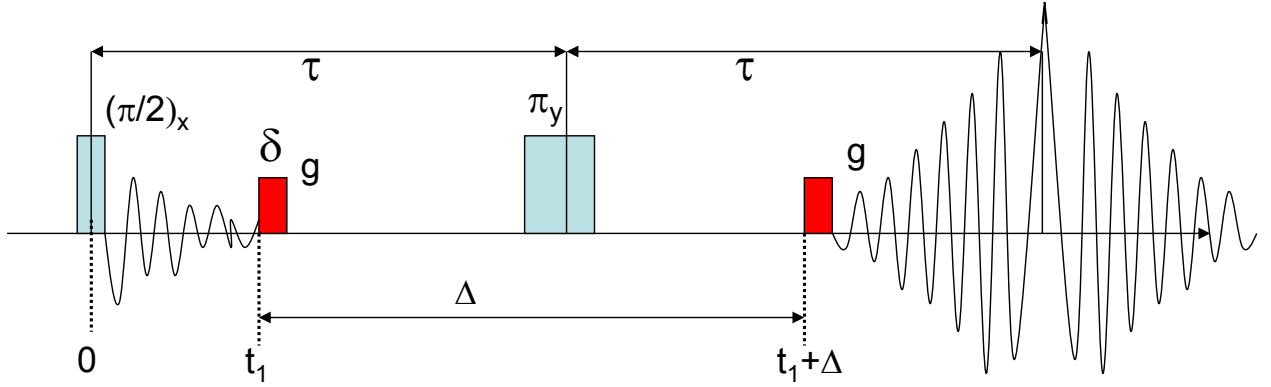


Figure 8 Schéma de la PFG

Nous avons vu que l'atténuation du signal au temps $2t$ est

$$A(2\tau) = A(2\tau)_{g=0} \int_{-\infty}^{\infty} P(\phi, \Delta) \cos(\phi) d\phi$$

où $P(\phi, 2\tau)$ est la distribution de phase. ϕ est défini comme

$$\phi_i(2\tau) = \gamma g \left\{ \int_{t_1}^{t_1+\delta} z_i(t') dt' - \int_{t_1+\Delta}^{t_1+\Delta+\delta} z_i(t') dt' \right\}$$

Nous avons besoin de trouver la distribution $P(\phi, 2\tau)$ à partir de cette dernière équation. Nous commençons par noter que $z_i(t)$ est donné par la solution de l'équation de diffusion à une dimension.

$$P(0, z, t) = \frac{1}{(4\pi Dt)^{1/2}} \exp\left(-\frac{z^2}{4Dt}\right)$$

Comme la distribution de phase est donnée par une intégration sur la variable z suivant une distribution gaussienne, $P(\phi, 2\tau)$ sera également une fonction gaussienne

$$P(\phi, 2\tau) = \frac{1}{(2\pi \langle \phi^2 \rangle_{av})^{1/2}} \exp\left(-\frac{\phi^2}{2 \langle \phi^2 \rangle_{av}}\right)$$

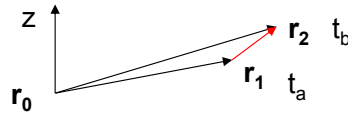
où $\langle \phi^2 \rangle$ est la moyenne quadratique du déphasage au temps 2τ donné par

$$\begin{aligned}
\langle \phi^2 \rangle_{av} &= \gamma^2 g^2 \left\langle \left\{ \int_{t_1}^{t_1+\delta} z_i(t') dt' - \int_{t_1+\Delta}^{t_1+\Delta+\delta} z_i(t') dt' \right\}^2 \right\rangle_{av} \\
&= \gamma^2 g^2 \left[\int_{t_1}^{t_1+\delta} \int_{t_1}^{t_1+\delta} dt_a dt_b - 2 \int_{t_1}^{t_1+\delta} \int_{t_1+\Delta}^{t_1+\Delta+\delta} dt_a dt_b + \int_{t_1+\Delta}^{t_1+\Delta+\delta} \int_{t_1+\Delta}^{t_1+\Delta+\delta} dt_a dt_b \langle z(t_a) z(t_b) \rangle_{av} \right]
\end{aligned}$$

Nous identifions aisément la partie temporelle de la partie spatiale. Nous conservons uniquement les déplacements le long du gradient de champ :

$$\langle z(t_a) z(t_b) \rangle_{av} = \int d\vec{r}_0 \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 (\vec{r}_1 - \vec{r}_0)_z (\vec{r}_2 - \vec{r}_0)_z \rho(\vec{r}_0) P(\vec{r}_0, \vec{r}_1, t_a) P(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t_b)$$

Ceci est vrai seulement si $t_b > t_a$.



Dans le cas de la diffusion à une dimension,

$$\begin{aligned}
\langle z(t_a) z(t_b) \rangle_{av} &= \int dz_0 \int dz_1 \int dz_2 (z_1 - z_0) (z_2 - z_0) \rho(z_0) \\
&\quad \times \frac{1}{(4\pi D t_a)^{1/2}} \exp\left(-\frac{(z_1 - z_0)^2}{4D t_a}\right) \frac{1}{(4\pi D (t_b - t_a))^{1/2}} \exp\left(-\frac{(z_2 - z_1)^2}{4D (t_b - t_a)}\right)
\end{aligned}$$

En faisant le changement de variable $Z_1 = z_1 - z_0$, $Z_2 = z_2 - z_0$ et avec $\int dz_0 \rho(z_0) = 1$

$$\langle z(t_a) z(t_b) \rangle_{av} = \int dZ_1 \frac{Z_1}{(4\pi D t_a)^{1/2}} \exp\left(-\frac{Z_1^2}{4D t_a}\right) \int dZ_2 \frac{Z_2}{(4\pi D (t_b - t_a))^{1/2}} \exp\left(-\frac{(Z_2 - Z_1)^2}{4D (t_b - t_a)}\right)$$

En faisant un autre changement de variable $Z'_2 = Z_2 - Z_1$

$$\langle z(t_a) z(t_b) \rangle_{av} = \int dZ_1 \frac{Z_1}{(4\pi D t_a)^{1/2}} \exp\left(-\frac{Z_1^2}{4D t_a}\right) \int dZ'_2 \frac{Z'_2 + Z_1}{(4\pi D (t_b - t_a))^{1/2}} \exp\left(-\frac{Z'^2_2}{4D (t_b - t_a)}\right)$$

avec

$$\frac{1}{(4\pi D (t_b - t_a))^{1/2}} \left[Z_1 \int dZ'_2 \exp\left(-\frac{Z'^2_2}{4D (t_b - t_a)}\right) + \int dZ'_2 Z'_2 \exp\left(-\frac{Z'^2_2}{4D (t_b - t_a)}\right) \right] = Z_1$$

Les différentes intégrales sont élémentaires, nous avons donc dans le cas $t_a < t_b$:

$$\langle z(t_a)z(t_b) \rangle_{av} = \int dZ_1 \frac{Z_1^2}{(4\pi Dt_a)^{1/2}} \exp\left(-\frac{Z_1^2}{4Dt_a}\right) = \langle z^2(t_a) \rangle_{av} = 2Dt_a$$

Dans l'autre cas où $t_a > t_b$, nous obtenons de manière similaire

$$\langle z(t_a)z(t_b) \rangle_{av} = \langle z^2(t_b) \rangle_{av} = 2Dt_b.$$

Revenons à $\langle \phi^2 \rangle$.

$$\begin{aligned} \langle \phi^2 \rangle_{av} &= \gamma^2 g^2 \int_{t_1}^{t_1+\delta} \int_{t_1}^{t_1+\delta} dt_a dt_b - 2 \int_{t_1}^{t_1+\delta} \int_{t_1+\Delta}^{t_1+\Delta+\delta} dt_a dt_b + \int_{t_1+\Delta}^{t_1+\Delta+\delta} \int_{t_1+\Delta}^{t_1+\Delta+\delta} dt_a dt_b \langle z(t_a)z(t_b) \rangle_{av} \\ &= \gamma^2 g^2 \left\{ \int_{t_1}^{t_1+\delta} dt_a \left[\int_{t_1}^{t_a} 2Dt_b dt_b + \int_{t_a}^{t_1+\delta} 2Dt_a dt_b \right] - 2 \int_{t_1}^{t_1+\delta} \int_{t_1+\Delta}^{t_1+\Delta+\delta} 2Dt_a dt_a dt_b \right. \\ &\quad \left. + \int_{t_1+\Delta}^{t_1+\Delta+\delta} dt_a \left[\int_{t_1+\Delta}^{t_a} 2Dt_b dt_b + \int_{t_a}^{t_1+\Delta+\delta} 2Dt_a dt_b \right] \right\} \end{aligned}$$

D'où

$$\langle \phi^2 \rangle_{av} = \gamma^2 g^2 \delta^2 2D \left(\Delta - \frac{\delta}{3} \right)$$

Le signal est donc donné par

$$E(\Delta) = A(2\tau) / A(2\tau)_{g=0} = \int_{-\infty}^{\infty} P(\phi, \Delta) \cos(\phi) d\phi$$

avec

$$P(\phi, \Delta) = \frac{1}{(2\pi \langle \phi^2 \rangle_{av})^{1/2}} \exp\left(-\frac{\phi^2}{2 \langle \phi^2 \rangle_{av}}\right)$$

Finalement, la décroissance du signal RMN en présence de gradient pulsé s'écrit finalement sous la forme :

$$E(\Delta) = \text{Exp}\left[-\frac{\langle \phi^2 \rangle_{av}}{2}\right] = \exp\left[-\gamma^2 g^2 D \delta^2 \left(\Delta - \frac{\delta}{3}\right)\right]$$

Ce sera cette expression très connue, due à Stejskal et Tanner, que nous utiliserons dans nos mesures de RMN à une et deux dimensions. Nous voyons immédiatement qu'il y a trois possibilités de mesures en faisant varier, soient : la durée des impulsions de gradient δ , l'écart entre ces impulsions Δ ou l'intensité des gradients g .

Annexe D : L'interpolation barycentrique de Lagrange

Les détails de la méthode peuvent être trouvés dans un article de J.-P. Berrut et N. Trefethen. Nous présentons ici un simple résumé. Soient les $n + 1$ points d'interpolation distincts x_j où $j = 0, 1, \dots, n$ et les points correspondants de la fonction f_j . Nous pouvons, en suivant la notation de l'article, définir une fonction :

$$l(x) = (x - x_0)(x - x_1) \cdots (x - x_n)$$

et les barycentres tels que :

$$w_j = \frac{1}{\prod_{k \neq j} (x_j - x_k)}, j = 0, 1, \dots, n$$

de telle façon que nous pouvons écrire le $j^{\text{ième}}$ polynôme de Lagrange comme suit :

$$l_j(x) = l(x) \frac{w_j}{x - x_j}.$$

La fonction d'interpolation est donc :

$$p(x) = l(x) \sum_{j=0}^n \frac{w_j}{x - x_j} f_j.$$

Enfin, la formule barycentrique s'écrit comme :

$$p(x) = \frac{\sum_{j=0}^n \frac{w_j}{x - x_j} f_j}{\sum_{j=0}^n \frac{w_j}{x - x_j}}.$$

Pour revenir à notre utilisation de cette méthode, nous rappelons que nous avons utilisé une fonction prédéfinie dans la bibliothèque *Scipy* du langage *Python*. La table des viscosités et de la masse volumique a été exportée dans un fichier texte pour faciliter son exploitation. Elle a même été divisée en deux. Prenons exemple de la première partie où les températures croissent de 15 °C à 60 °C. Le fichier contient les colonnes suivantes :

15	34.2	38.68	0.8841
20	25.42	28.89	0.8802
30	16.45	18.85	0.8739
40	11.52	13.3	0.866
50	8.51	9.92	0.8587
60	6.56	7.6	0.8511

Nous savons que la première colonne correspond aux températures, la deuxième aux viscosités cinématiques, la troisième aux viscosités dynamiques et la quatrième aux masses volumiques.

Nous avons réalisé le programme ci-dessous pour obtenir les valeurs interpolées :

```
#!/usr/bin/python
"""
@author: Lyes Benamsili
"""
# import numpy library
import numpy as np

# imprt barycentric interpolator from scipy library
from scipy.interpolate import BarycentricInterpolator as bi

# load the file containing the data
T, eta, nu, rho = np.loadtxt('FOLDER/FILE', unpack=True)

# initialize L with interpolation points
L_eta = bi(T)
L_nu = bi(T)
L_rho = bi(T)

# setting correspondent function points
L_eta.set_yi(eta)
L_nu.set_yi(nu)
L_rho.set_yi(rho)

# points where we want interpolate the function
new_T=np.array([23., 24., 25., 26., 27., 28., 29.])

# creating new empty matrices
inter_rho = inter_nu = inter_eta = np.zeros(np.shape(new_T))

# putting the new data in the new matrices
inter_eta=L_eta.__call__(new_T)
inter_nu=L_nu.__call__(new_T)
inter_rho=L_rho.__call__(new_T)

# saving the new data in a file
np.savetxt('FOLDER/FILE_Interp',(new_T, inter_eta, inter_nu, inter_rho))
```

Articles scientifiques parus

Probing individual saturations of crude-oil/brine/mud-filtrate mixtures confined in rocks

Lyès Benamsili^{1,2}, Gérald Hamon¹, Jean-Pierre Korb²

¹ TOTAL EP, CSTJF, Pau, France

² Physique de la Matière Condensée, Ecole Polytechnique-CNRS, 91128 Palaiseau, France

Corresponding author: Lyès Benamsili, E-Mail: lyes.benamsili@polytechnique.edu

Abstract

We propose a method that allows probing quantitatively the individual saturations of crude-oil/brine/mud-filtrate mixtures during imbibition-drainage experiments on a petroleum rock-system. The experiments have been also performed at different temperature and pressure conditions.

Keywords

D - T_2 experiment, rock, diffusion, relaxation, crude oil, petroleum

1 Introduction

2D nuclear magnetic relaxation measurements are commonly used in well logging for the exploration part of oil recovery. For instance, the diffusion-transverse relaxation (D - T_2) correlation spectrum allows discrimination of brine and oil mixtures in pores [1]. However, there are still difficulties in data interpretation. The first difficulty is to probe quantitatively the individual saturations of each fluid in petroleum fluids mixtures. The second difficulty exists, for crude oil containing asphaltenes, in the interpretation of the anomalous relationship observed between the translational diffusion coefficient, D , and the transverse relaxation time, T_2 [2]. Here, we propose a new method allowing us to measure quantitatively the different saturations for various petroleum fluids mixtures in a rock-system. The rock samples and petroleum fluids have been properly characterized by standard petrophysical techniques (picnometry, gas flow in steady state conditions for absolute permeability, viscosimeter, SARA...). The 2D NMR experiments have been realized at different *in situ* successive saturations in monophasic, diphasic and triphasic conditions. For proper measurement of the diffusion coefficients distributions, we used a pulsed field gradient spin-echo PGSE technique with bipolar pulsed gradients to reduce eddy currents and internal gradient effects [3, 4]. The final inverted D - T_2 spectrum has been obtained using our own inverse Laplace transform (ILT) program. The experiments of imbibition-drainage on a sandstone sample have been also performed at different temperature and pressure conditions.

2 Systems and NMR methods

We use cylindrical sandstone rock samples 2" in length and 1.5" in diameter whose main characteristics have been measured with standard petrophysical techniques. The average porosity and

permeability are 22.75%, and 2.5 D, respectively. The rock contains less than 5% of clays, 0.13% of iron (*Fe*) and a few *ppm* of *Mn*. X-ray μ CT shows that there is a homogeneous pore size distribution centered on 25 μ m [5]. The petroleum fluids (brine/mud-filtrate/crude oil) are selected for their respective viscosities of 1, 2.5, and 25 cp at room temperature. The SARA analysis of the crude oil reveals a composition of saturates 40.3 % (wt), aromatics 44.0% (wt), resins 6.7% (wt) and asphaltenes 9.0% (wt), respectively. The brine is made with NaCl (45g/l) and CaCl₂ (5g/l). The oil based mud-filtrate has been synthesized in the laboratory.

We use the standard petroleum industry protocol to saturate an empty rock sample. The drainage/imbibition protocol is not different from the saturation protocol. However, the former depends on the fluids density to avoid gravity effects. First, we saturate the rock sample with a given fluid, then the drainage/imbibition procedure is performed and the volumes are measured during injection-recovery.

1D and 2D NMR measurements have been made with an Oxford 2.5 MHz spectrometer. Data were processed using our own 1D and 2D inverse Laplace transform (*ILT*). 1D NMR (CPMG) measurements have been performed to probe T_2 on three similar samples saturated either with brine, crude oil or mud-filtrate, separately. The three T_2 distributions have their main peaks centered at 0.8s for brine, 0.45s for mud-filtrate and 0.05s for crude oil, respectively. The ratio $T_{2,\text{peak,brine}}/T_{2,\text{peak,oil}} \approx 16$ should facilitate an easy separation of brine and crude oil peaks in a mixture. However, we checked that this was not the case for a mixture of almost equal volume fractions of these two fluids. A supplementary dimension was thus necessary.

3 2D NMR measurements

3.1 Confined brine/crude-oil mixture

We present in Figure 1 the D - T_2 correlation spectra obtained after *ILT* of a confined brine-crude-oil mixture ($\text{SNR} \geq 120$). In fact, these spectra correspond to two successive steps of a drainage process. The rock is initially 100% saturated with brine. Then, oil is progressively injected in steady state condition to reach a given saturation. We immediately notice that the brine and oil data are clearly separated on the basis of their individual diffusion coefficient values. We estimate the fluid saturations using these D - T_2 results by a localized integration procedure. For instance, in Figure 1a, we obtain a brine saturation of 59.4% with our NMR-method, 58.2% with the injected volumes and 54.8% with the recovered volumes. In Figure 1b, we obtain on the same system and some steps later, a brine saturation of 22.9% by using NMR-method, 22.6% with the injected volumes and 20.2% with the recovered volumes. The latter saturation state is characteristic of the water irreducible saturation state (S_{wi}). The small differences between these volumes, approximately 2-3 % (0.25-0.37 cm³), are due to errors during volume measurements in the experimental setting.

The anomalous relation, $D \propto \sqrt{T_2}$, shown in Figure 1a confirms previous results observed in crude oils containing asphaltenes [2]. However, an interesting and new result is shown in Figure 1b, where a levelling off of this relation for large T_2 is observed in the crude oil. This behaviour is generally observed in the wetting fluid phase. This is rather surprising for our rock sample, which is considered to be water-wet. We interpret this seemingly paradoxical behaviour by considering a surface diffusion process of small hydrocarbons (with long T_2) at the surface of asphaltene nanoaggregates. NMR dispersion data on crude oils with and without asphaltene confirm this interpretation [6].

3.2 Confined brine/crude-oil/mud-filtrate mixture

We present in Figure 2 the D - T_2 correlation spectra obtained after *ILT* of a confined brine/crude-oil/mud-filtrate mixture at two successive steps of an imbibition process. The sample is initially in the final state of Figure 1b with a brine saturation of 22.9% and an oil saturation of 77.1%. Then oil-based filtrate is progressively injected in steady state condition. We notice that the brine, oil and filtrate data are clearly separated on the basis of their individual diffusion coefficient values. For instance, in Figure 2a, we still obtain a brine saturation of 22.7% with our NMR-method while we find 22.6% with the injected volumes. Similarly, oil saturation is 52.7% with NMR and 50.1% with the injected volume. The saturation of filtrate is 24.6% with NMR and 27.3% with injected volume. In Figure 2b, some steps later, we still obtain a brine saturation of 23.0% by using NMR-method. The oil saturation decreases to 17.2% and the filtrate saturation increases to 59.8%.

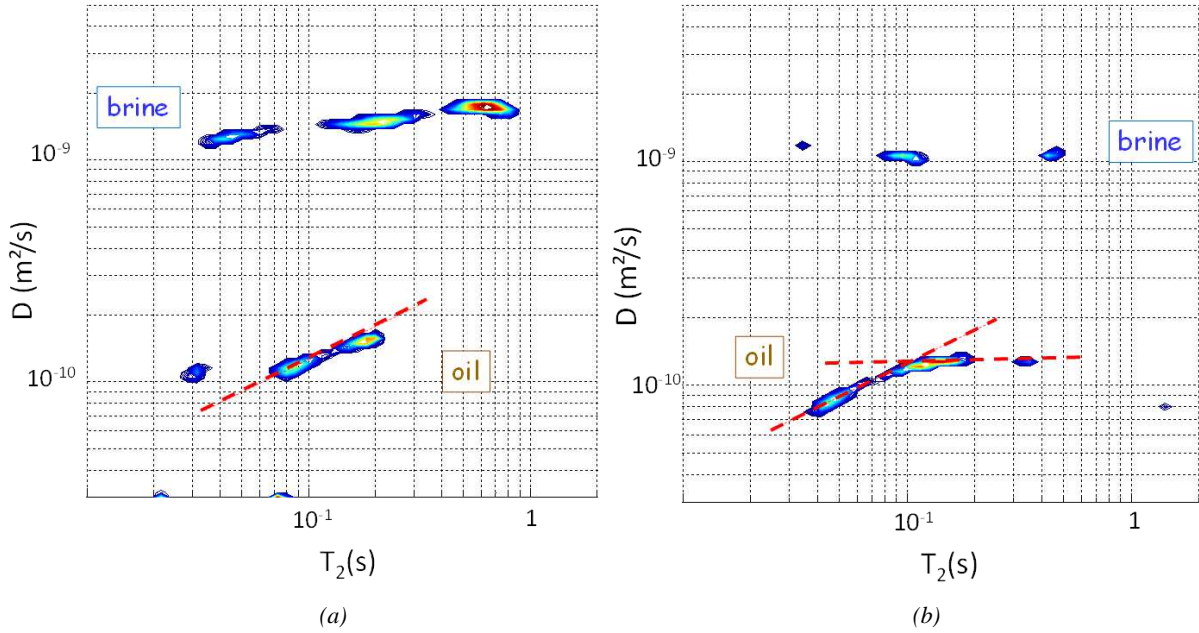


Figure 1 D - T_2 correlation spectra of brine-crude oil mixtures confined in sandstones pores at different steps of the drainage process. (a) Brine saturation of 59.4%, oil saturation of 40.6%. (b) Brine saturation of 22.9%, oil saturation of 77.1%.

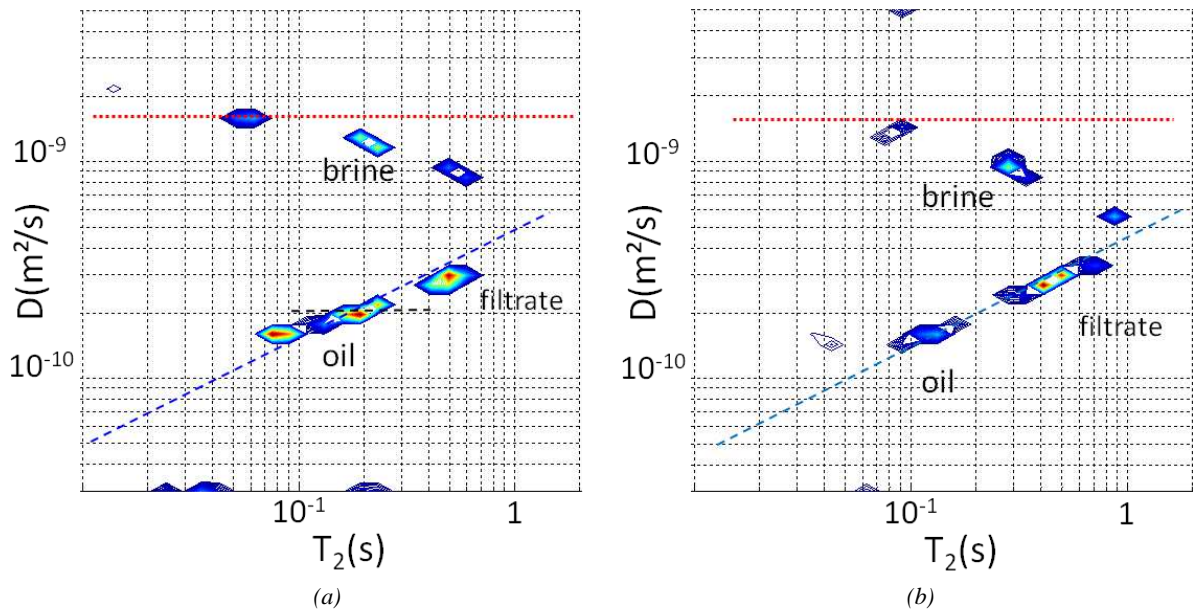


Figure 2 D - T_2 correlation spectra of crude oil/brine/mud filtrate mixtures confined in sandstones pores at two steps of imbibitions. (a) Saturations of brine (22.7%, S_{wi}), oil (52.7%) and mud-filtrate (24.6%); (b) Saturations of brine (22.9%, S_{wi}) oil (17.2%) and mud-filtrate (59.8%).

4 D - T_2 correlation of confined crude oil at various temperatures and pressures

A set of 2D NMR D - T_2 measurements are performed on a sandstone sample saturated with crude oil varying the temperature and pressure (Figures 3a, b). The temperature values used are 20, 25, 30 and 40 degrees Celsius and pressure of 1 and 15 bars. After temperature is stabilized, the pressure is stabilized at a given value.

We note on Figure 3b the absence of an effect of pressure. On the contrary, there are systematic enhancements of D and T_2 values when temperature increases, which is expected for an activated process. We observe again the anomalous relation, $D \propto \sqrt{T_2}$ and the levelling off of this relation for

large T_2 (Figures 3a, b). The "high diffusivity" anomalies in Figure 3 at 30 and 40°C do not appear at lower temperatures. We verified that these small 2D peaks are not due to *ILT* or experimental artefacts, but they are not clearly understood at the moment.

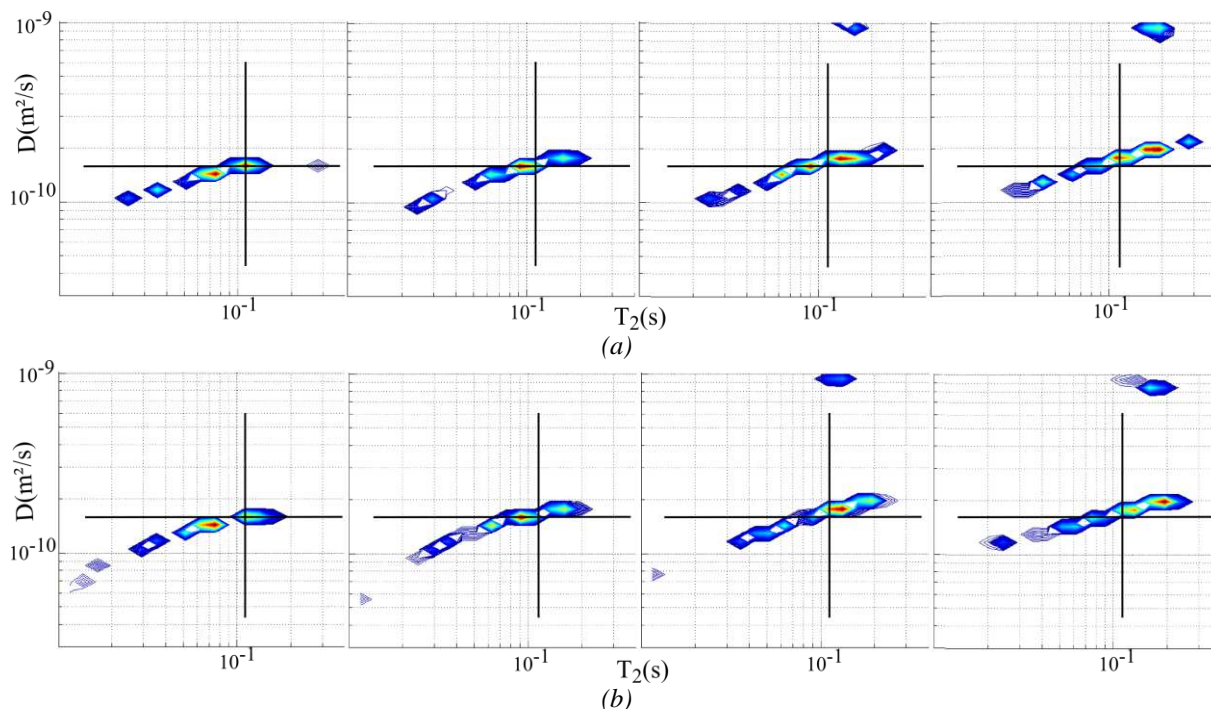


Figure 3 D - T_2 correlation spectra of crude oil confined in sandstones at different temperature (20°, 25°, 30°, 40°) and two pressures 1 bar (a) and 15 bars (b). The continuous lines allow seeing the temperature effects.

5 Conclusion

We proposed *1D* and *2D* NMR methods allowing quantitative measurements of individual saturations for various petroleum fluids mixtures embedded in a rock-system at various temperature and pressure. The D - T_2 experiments have been performed at different *in situ* saturations (monophasic, diphasic or triphasic). We succeeded in probing quantitatively the individual saturations of the fluids mixtures, during imbibition-drainage experiments in this rock-system. We observed the anomalous relationship, $D \propto \sqrt{T_2}$, and a levelling off of this relation for large T_2 in the bulk and confined crude oil. These observations persist at different temperature and pressure.

6. References

- [1] M. D. Hürlimann and L. Venkataramanan, *J. Magn. Reson.* **157**, 31-42 (2002).
- [2] A. R. Mutina, M. D. Hürlimann, *J. Phys. Chem. A* **112**, 3291-3301 (2008).
- [3] W.S. Price, *Concepts in Magnetic Resonance* **10**, 197-237 (1998).
- [4] P.T. Callaghan, *Translational dynamics and magnetic resonance*, (Oxford University Press 2011).
- [5] I. Bondino, R. Nguyen, G. Hamon, P.A. Ormehaug, A. Skauge, S. Jouenne, paper SCA2011-18.
- [6] A. Louis Joseph, L. Benamsili, J.-P. Korb, *Microporous and Mesoporous Materials* (submitted).

Multi-dimensional Nuclear Magnetic Resonance Characterizations of Dynamics and Saturations of Brine/Crude Oil/Mud Filtrate Mixtures Confined in Rocks: The Role of Asphaltene

Lyès Benamsili,^{†,‡} Jean-Pierre Korb,^{*,‡} Gérald Hamon,[†] Alain Louis-Joseph,[‡] Brice Bouyssiere,[§] Honggang Zhou,[†] and Robert G. Bryant^{||}

[†]Centre Scientifique et Technique Jean Feger (CSTJF), TOTAL EP, 64018 Pau, France

[‡]Physique de la Matière Condensée, Ecole Polytechnique—Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS), 91128 Palaiseau, France

[§]Laboratoire de Chimie Analytique Bio-organique et Environnement (LCABIE), UMR 5254, Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS)/Université de Pau et des Pays de l'Adour (UPPA), Helioparc, 2 Avenue du Président Angot, 64053 Pau, France

^{||}Department of Chemistry, University of Virginia, Post Office Box 400319, Charlottesville, Virginia 22904-4319, United States

ABSTRACT: We propose multi-dimensional one-dimensional (1D) and two-dimensional (2D) nuclear magnetic resonance (NMR) techniques for probing quantitatively the different saturations and dynamics of brine/crude oil/mud filtrate mixtures confined in a rock system that could be used potentially down-hole. The rock samples and petroleum fluids have been characterized by standard petrophysical techniques. Electron spin resonance (ESR) quantitatively measured levels of the paramagnetic vanadyl ions VO^{2+} and organic radicals trapped in the used crude oils with and without asphaltene. Size-exclusion microchromatography with a high-resolution inductively coupled plasma–mass spectrometric detection technique has demonstrated the trapping of metalloporphyrine (MP) by asphaltene nanoaggregates. These two latter techniques have shown that around $2/3$ of VO^{2+} is trapped in MP embedded within asphaltene nanoaggregates, while $1/3$ stayed in the bulk. Standard gas chromatography (GC) and gel permeation chromatography (GPC) have extended the sensitivity to the range of the chain length distribution. We employed 2D NMR D – T_2 experiments for different *in situ* successive rock saturations in monophasic, biphasic, and triphasic conditions. The D – T_2 experiments of imbibition drainage of petroleum fluids on a sandstone rock have also been performed for different temperatures and pressures. In all of the multiphase cases, the characteristic features of the D – T_2 spectrum allow for probing the individual saturations and wettability of each confined fluid in the mixture. Finally, the anomalous relationship $D \propto \sqrt{T_2}$ previously observed has been confirmed at low T_2 values for bulk and confined crude oils in the presence of asphaltene. On the basis of a theoretical relaxation treatment, we propose an interpretation of this relationship with a nonlinear scaling $T_2 \rightarrow \sqrt{T_2}$ affecting mainly the local dynamics of the long hydrocarbon chains. The leveling off, $D \approx C^e$, of this relationship for large T_2 values is new and explained in terms of surface dynamics of the short hydrocarbon chains on asphaltene nanoaggregates. This result is consistent with the bilogarithmic frequency dependence of the nuclear magnetic relaxation dispersion (NMRD) profiles observed for the same crude oil in the presence of asphaltene.

1. INTRODUCTION

Multi-dimensional low-field nuclear magnetic relaxation measurements are very useful for probing the structure and dynamics of crude oils that are among the most complex existing natural fluids. In some cases, one-dimensional (1D) transverse relaxation time,¹ T_2 , or translational diffusion coefficient,² D , measurements are sufficient to discriminate among petroleum fluids in a mixture. In most cases, two-dimensional (2D) correlation spectra of diffusion–transverse relaxation (D – T_2) are required for probing individual dynamics and saturations of such a mixture confined in porous rocks.³ For instance, these (D – T_2) measurements are now commonly used in well logging for the exploration part of oil recovery.^{4,5} These measurements allow for comparison of the molecular dynamics probed at different length scales from a few nanometers up to several micrometers. This approach helps define the homogeneity of these complex fluids through the invariance of the length scale of the Stokes–Einstein relation. However, there are still difficulties in the data interpretation. A

first difficulty is probing quantitatively the different molecular species in brine–oil–drilling mud and eventually gas mixtures during imbibition–drainage experiments. Separating the different petroleum fluids depends upon specific physical or chemical properties at the solid–fluid interfaces, such as very different solid/liquid wettabilities. A second difficulty exists, in the interpretation of the anomalous relationship observed between D and T_2 ^{6,7} for crude oil containing asphaltene. It is known that these molecules are responsible for plugging the pores of reservoirs and catalytic networks.⁸ These polar molecules represent a solubility class defined as the *n*-alkane-insoluble and toluene-soluble fraction of petroleum. They are composed of a

Special Issue: 14th International Conference on Petroleum Phase Behavior and Fouling

Received: September 18, 2013

Revised: November 12, 2013



high degree of polynuclear aromatic rings that have alkyl side chains and incorporate heteroatoms (such as O, N, and S). The tendency of asphaltenes to self-aggregate, through π - π stacking interactions, distinguishes them from other oil constituents. For instance, asphaltene aggregation causes complex effects on oil viscosity, adsorption at solid surfaces, precipitation, fluid rheology, and emulsion stability. Recent small-angle X-ray scattering (SAXS) and small-angle neutron scattering (SANS) studies⁹ in asphaltene solutions have shown that asphaltenes form discoidal nanoaggregates of total radius 3.2 nm with 30% polydispersity, a height of 6.7 Å, and a radius of gyration about 7 nm for the macroaggregates. Eyssautier et al. have also shown that the SAXS spectra are comparable for asphaltene diluted in maltenes, and the radii of gyration of the macroaggregates become smaller around 4 nm and decrease at high temperatures.¹⁰ However, the size of the asphaltene macroaggregates can vary depending upon the type of oil and asphaltenes and method used to measure them. For instance, Mullins et al. have shown recently that the radius of such macroaggregates was 2.6 nm for oils in reservoirs.¹¹ We found recently by nuclear magnetic relaxation dispersion (NMRD) measurements of longitudinal spin-relaxation rates $1/T_1$ at variable magnetic fields an average size of about 3.9 nm¹² for such asphaltene nanoaggregates. We also showed that the highly skewed distributions of longitudinal relaxation times, T_1 , at low magnetic fields obtained by an inverse Laplace transform (ILT) method^{13,14} on bulk crude oil with asphaltene are similar to the gas chromatography (GC) and gel permeation chromatography (GPC) distributions.¹² This result showed that the molecular dynamics of the hydrocarbon chains, sensed by the T_1 measurements, is correlated to the chain lengths. The remarkable features of the NMRD profiles of $1/T_1$ for bulk and confined crude oils with and without asphaltene that we found supported an original interpretation in terms of coupled solid-liquid relaxation and surface diffusion in the proximity of asphaltene nanoaggregates, within clusters of such nanoaggregates (macroaggregates) and between these macroaggregates.¹² These measurements have allowed for the probing of the 2D translational diffusion correlation time as well as the residence time of the hydrocarbons in the proximity of asphaltene nanoaggregates. However, the NMRD measurements require a specific spectrometer that could not be used down-hole. Another method is sought for probing the dynamics and saturations of brine/crude oil/mud filtrate mixtures confined in rocks.

Here, we propose multi-scale 1D and 2D nuclear magnetic resonance (NMR) methods for quantitative characterization of the different saturations and dynamics of petroleum fluid mixtures confined in a rock system that could be used down-hole. The rock samples and petroleum fluids that we used have been characterized by standard petrophysical techniques (picnometry, gas flow in steady-state conditions for absolute permeability, and viscosimeter). We have also employed the usual saturates, aromatics, resins, and asphaltenes (SARA) analysis for revealing the chemical composition of the crude oil. Moreover, electron spin resonance (ESR) spectroscopy has permitted quantitative assessment of the paramagnetic vanadyl ions VO^{2+} and organic radicals trapped in the crude oils used with and without asphaltene. We have used size-exclusion microchromatography with a high-resolution inductively coupled plasma mass spectrometric detection technique already applied for crude oil mapping for characterizing the trapping of metalloporphyrine (MP) by asphaltene aggregates.¹⁵ These two

techniques have shown that $2/3$ of VO^{2+} are trapped in MP embedded within asphaltene nanoaggregates, while $1/3$ stayed in the bulk solution. We use standard GC and GPC for characterizing the distribution of chain lengths of the studied crude oil over a very large range of carbon numbers.¹⁶ We have used 2D NMR $D-T_2$ experiments for different *in situ* successive rock saturations in monophasic, biphasic, and triphasic conditions. We used a pulsed field gradient spin-echo (PGSE) technique with bipolar pulsed gradients to reduce eddy currents and internal gradient effects^{17,18} for measurement of the translational diffusion coefficient distributions. The final inverted $D-T_2$ spectrum has been obtained using an inverse Laplace transform (ILT) self-written program. The experiments of imbibition drainage of petroleum fluids on a sandstone sample have also been performed at different temperatures and pressures. In all of the multi-phasic cases studied, the characteristic features of the $D-T_2$ spectrum allow for the probing of the individual saturations and wettability of each confined fluid in the mixture. Finally, the anomalous relationship $D \propto \sqrt{T_2}$ previously observed⁶ has been confirmed at low T_2 values for bulk and confined crude oils in the presence of asphaltene. On the basis of a theoretical relaxation treatment, we have proposed an interpretation of this relationship on the basis of a nonlinear scaling $T_2 \rightarrow \sqrt{T_2}$ affecting mainly the local dynamics of the long hydrocarbon chains. The leveling off of this relationship for large T_2 values is new and explained in terms of a mutual dynamical interaction between the small hydrocarbon chains and the asphaltene nanoaggregates. This interpretation is fully consistent with the bilogarithmic frequency dependence of the NMRD profiles observed for the same crude oil.¹²

2. EXPERIMENTAL SECTION AND DATA TREATMENT

2.1. Materials. The stabilized atmospheric crude oil sample used in this study was supplied by Total (EP, France). The analysis of the crude oil reveals a viscosity $\eta = 25$ cP and a density $\rho_{\text{oil}} = 0.85$ g/cm³ at 25 °C. The SARA analysis reveals a composition of 40.3 wt % saturates, 44.0 wt % aromatics, 6.7 wt % resins, and 9.0 wt % asphaltenes, respectively.

A second sample has been prepared from the crude oil sample. For this preparation, the oil sample was first distilled to remove the most volatile fraction (approximately all fractions lighter than C_{10}). This distilled fraction was conserved aside, while the asphaltene fraction in the distillation residue is removed by precipitation in *n*-pentane. The latter was evaporated away to retrieve the remaining crude oil without asphaltene. The final evaporation of *n*-pentane under nitrogen flux, after filtration of asphaltenes, was controlled by successive weights up to stabilization of the mass of maltenes. The GC analysis of the deasphalted residue, after this evaporation under nitrogen flux and the different operations, shows that the residual *n*-pentane represents less than 1 wt % of the distilled deasphalted residue. The volatile fraction was then added to the deasphalted residue to make it comparable to the original crude oil sample. Because of the low quantity obtained for this crude oil, it was not been possible to evaluate its viscosity. However, the measurement of $1/T_1 \propto \eta$, at high frequency, shows clearly that its viscosity is lower than the viscosity of the first crude oil. The brine is made with NaCl (45 g/L) and CaCl_2 (5 g/L). The oil-based mud filtrate has been synthesized in the laboratory. All of these petroleum fluids (brine/mud filtrate/crude oil) have been selected for their respective viscosities of 1, 2.5, and 25 cP at room temperature.

We used cylindrical sandstone rock samples 2 in. in length and 1.5 in. in diameter whose main characteristics have been measured with standard petrophysical techniques. The average porosity and permeability were 22.75% and 2.5 D, respectively. The rock contained less than 5% clays, 0.13% iron (Fe), and a few parts per million Mn. X-

ray μ CT showed that there is a homogeneous pore size distribution centered around 25 μm .¹⁹ We used the standard protocol of the petroleum industry consisting of successive operations of drying and filling the porous rocks. The drainage–imbibition protocol was not different from the saturation protocol. However, the former depends upon the fluid density to avoid gravity effects. In the first part of the experiment, we saturated the rock sample with a given fluid and then the drainage/imbibition procedure is performed. The volumes are measured during injection recovery.

2.2. One-Dimensional Nuclear Magnetic Relaxation at 2.5 MHz. 1D NMR measurements were made at a 2.5 MHz Larmor frequency with an Oxford spectrometer at room temperature and pressure. This Larmor frequency is similar to the frequency used with NMR-logging techniques.²⁰ We used the standard Carr–Purcell–Meiboom–Gill (CPMG) sequence for probing the distribution of transverse relaxation time T_2 of brine, crude oil, and mud filtrate in either bulk or confined in sandstone rocks. We also used the standard inversion recovery method for measuring the distribution of longitudinal relaxation time T_1 at 2.5 MHz.

2.2.1. T_2 Distribution of Bulk Petroleum Fluids. We display in Figure 1a, the superposition of the T_2 distributions for individual brine,

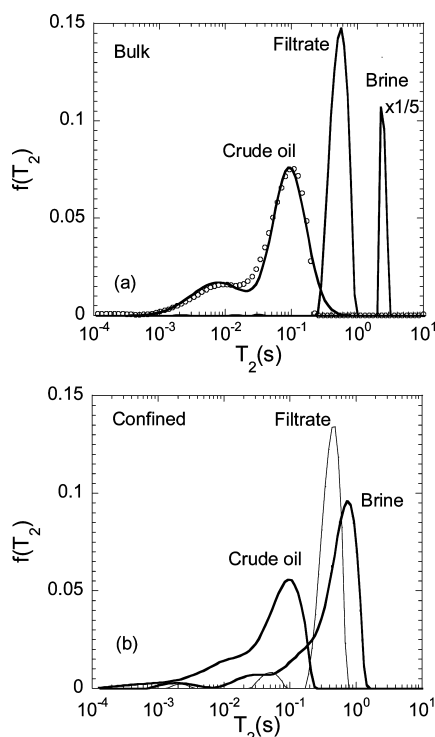


Figure 1. (a) Superposition of T_2 distributions obtained by ILT of the transverse magnetization decays of bulk brine, mud filtrate, and crude oil with 9% asphaltene measured at 2.5 MHz. The brine data have been divided by a factor 5. For the crude oil data, the continuous line is the best fit obtained with a superposition of two log-normal distributions (eq 1). (b) Same measurements with the petroleum fluids confined separately in a sandstone rock.

mud filtrate, and crude oil in bulk. These distributions have their main peaks centered at 2.5 s for brine, 0.54 s for mud filtrate, and 0.1 s for crude oil, respectively. One notes a very narrow peak for the brine that reflects the homogeneity and rapid dynamics of the bulk water. The value $T_2 = 2.5$ s is due to the presence of dissolved oxygen in the brine. On the contrary, one notes a highly skewed and structured distribution for the crude oil (Figure 1a) that we fit with a bimodal log-normal probability distribution function (pdf) build as

$$f(x) = \sum_{i=1}^2 \frac{C_i}{x\sigma_i\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(\ln x - \mu_i)^2}{2\sigma_i^2}\right], \quad x > 0 \quad (1)$$

where C_i , μ_i , and σ_i are the dimensionless weighting concentration, the mean, and the standard deviation, respectively. The pdf $f(x)$ is normalized such that $\int_{\min(x)}^{\max(x)} f(x) dx = C_1 + C_2$. The i th mode may be defined as $\exp(\mu_i - \sigma_i^2)$, which corresponds here to the variable $x = T_2$ of global maximum of each individual pdf. A complete set of the parameters extracted from the best fits of various crude oil data obtained with eq 1 are given in ref 12. Here, we just note that the best fits reported on the T_2 (2.5 MHz) distribution (Figure 1a) give two weighting concentrations $C_1 = 80\%$ and $C_2 = 20\%$ similar to the best fit obtained for T_1 (2.5 MHz).¹² The filtrate distribution shown in Figure 1a is narrow but larger than the distribution of the brine. The brine distribution is rather symmetric, which reflects the homogeneity of this fluid. The relative positions of the different bulk peaks in Figure 1a are consistent with both the values of viscosities and molecular sizes (R) through the general behavior $T_2 \propto 1/(R^3\eta)$, valid for a rotational intramolecular relaxation process.

2.2.2. T_2 Distribution of Confined Petroleum Fluids. We show in Figure 1b the superposition of the individual T_2 distributions for brine, mud filtrate, and crude oil confined in a sandstone rock. These distributions have their main peaks centered at 0.75 s for brine, 0.45 s for mud filtrate, and 0.09 s for crude oil, respectively. The main difference with the results shown in Figure 1a is the very broad and structured distribution observed for the brine in confinement. The molecular exchange between the surface and bulk water phases is sufficiently fast compared to their respective individual proton transverse relaxation times, in which a single $1/T_{2,\text{brine}}$ exists given by a weighted linear combination of bulk, $1/T_{2,\text{bulk}}$, and surface, $1/T_{2,\text{surf}}$ contributions:

$$\frac{1}{T_{2,\text{brine}}} = \frac{1}{T_{2,\text{bulk}}} + \frac{\lambda S}{V} \frac{1}{T_{2,\text{surf}}} \quad (2)$$

Here, λS is the brine layer volume of thickness λ , transiently influenced by the surface relaxation, and S and V are the surface and volume of the pores, respectively. The surface/volume ratio is inversely proportional to the average pore size $S/V \propto 1/\langle d_{\text{pore}} \rangle$. The T_2 distribution thus gives direct information about the pore size distribution in the water-wet condition. The distribution of the filtrate in Figure 1b has almost the same shape as that in the bulk case. One notes only a 20% decrease of the value of T_2 at the peak. This result is not surprising for an oil filtrate that does not wet the surface of the porous sandstone. Last, the preservation of the highly skewed T_2 distribution for confined oil (Figure 1b) proves that this distribution comes mainly from some chemical features of the oil itself. Here, the interaction of the crude oil with the pore wall is weak.

In comparison to the bulk, the differences in the T_2 values of the different fluids in confinement should still facilitate the separation of brine and crude oil peaks in a mixture. However, we checked that this separation was problematic for a mixture of almost equal volume fractions of these two fluids in a drainage experiment. Thus, an additional supplementary dimension of analysis is absolutely necessary in the relaxation measurements. We show in sections 3.3 and 3.4 that the 2D correlation spectrum $D-T_2$ can unambiguously identify the different peaks and the T_2 relaxation processes in a mixing of the three confined petroleum fluids.

2.3. Standard GC and GPC Compared to Longitudinal Relaxation. The standard GC is very well-suited to analyze low-viscosity oils (here, 25 cP) that contain a negligible quantity of large molecules.¹⁶ We show in Figure 2a GC data of crude oil reporting the percentage of moles of hydrocarbons up to molecules with 30 carbons in either linear or isomeric configurations. The GPC data are also plotted in Figure 2a for extending the range of chain lengths up to C_{300} . For this case, Figure 2a includes the contribution of asphaltenes. To clarify the figure, we have omitted the data between C_{75} and C_{300} representing only 1.37%. One notes a highly skewed and structured distribution for the crude oil (Figure 2a) that we succeeded to fit with the bimodal log-normal pdf given in eq 1. We find that the first mode

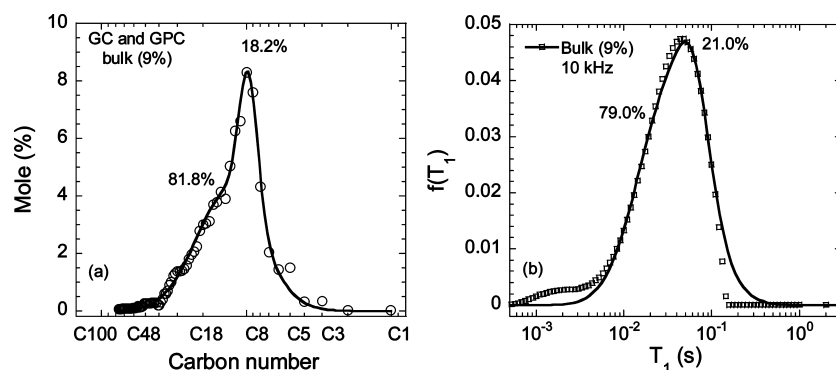


Figure 2. (a) Standard GC of the bulk crude oil (9% asphaltene) reporting the percentage of moles of hydrocarbons up to molecules with 30 carbon atoms in either linear or isomeric forms. The GPC data are also plotted for including the contribution of asphaltenes. The omitted data on the figure between C₇₅ and C₃₀₀ represents only 1.37%. (b) T₁ distributions obtained by ILT of the longitudinal magnetization decays of crude oil with 9% asphaltene measured at 10 kHz. In both panels, the continuous lines are the best fit obtained with a superposition of two log-normal distributions (eq 1), whose relative concentrations are indicated in the figure.

in Figure 2a corresponds to chain lengths around C₇ and C₈, representing 18.2% of the hydrocarbons. The second mode corresponds to C₁₆, representing 81.8% of the hydrocarbons. We show in Figure 2b the T₁ distribution measured at 10 kHz with the Stellar NMR spectrometer, Mede, Italy. One finds that the first mode T_{1,mode-1}(10 kHz) = 63.0 ms, representing 21.0% of the hydrocarbons, while the second pdf has a mode T_{1,mode-2}(10 kHz) = 33.8 ms, representing 79.0% of the hydrocarbons. These percentages are quite similar to the percentages obtained for GC and GPC data (Figure 2a). This result is consistent with an indirect correlation of the hydrocarbon dynamics of a non-wetting crude oil with the distribution of chain lengths. A more direct correlation is given by the change of these percentages in the T₁ distributions measured at different Larmor frequencies, which shows evidence for intermolecular (at low frequency) and intramolecular (at high frequency) contributions to the relaxation.¹² Our previous NMRD and present D–T₂ data have shown that these two contributions are due to a dynamical diffusion of short and long hydrocarbon chains in close proximity and in between asphaltene clusters, respectively.¹²

2.4. ESR of Crude Oils. We use ESR spectra for characterizing the different paramagnetic species in crude oils. The X-band ESR spectra are shown in Figure 3 for crude oils with (Figure 3a) and without (Figure 3b) asphaltene. These ESR data were taken such that the central peaks were not saturated or did not overload the receiver. We fix the center field at 3500 G and sweep the field from 2800 to 4200 G. The attenuation was 20 db, corresponding to a nominal 1.99 mW microwave power. The gain is 1.0 × 10⁵, and we use a 100 kHz modulation frequency with 1.0 G modulation amplitude. A total of 10 scans were accumulated for each sample. The paramagnetic VO²⁺ species can be unambiguously identified by the hyperfine interaction between the electron spin S = 1/2 delocalized in the aromatic π orbital and the nucleus of V⁵¹ (I = 7/2). Organic free radicals are also present in the fraction of oils, but their nature is not well-known because of the multiplicity of molecular structures that cause the unresolved and broad ESR single line clearly observed in Figure 3b. Basically, these ESR spectra are similar to the spectra previously reported.²¹ Figure 3c shows the integrated ESR spectra for crude oil with and without asphaltene. We show, in the inset of Figure 3c, the doubly integrated ESR plots, allowing for a comparison of the quantity [arbitrary units (au)] of paramagnetic compounds in the crude oils with and without asphaltene. This comparison demonstrates a decrease of 63% between the quantities of paramagnetic impurities for the crude oil with and without asphaltene (e.g., 2.38 × 10⁸ with and 1.46 × 10⁸ without asphaltene). However, one still observes VO²⁺ paramagnetic ions, while the asphaltene has been eliminated by the chemical procedure (Figure 3b). This result demonstrates that part of VO²⁺ is not trapped in asphaltene nanoaggregates but remains in the bulk fraction of the crude oils. A recent contribution of pulsed ESR spectroscopy has identified a porphyrinic structure of vanadium(IV) in the asphaltene

for several crude oils through the coupling with the four neighboring nitrogens.²²

2.5. Combined Liquid Chromatography Coupled to Inorganic Mass Spectroscopy. We use size-exclusion microchromatography with a high-resolution inductively coupled plasma mass spectrometric detection technique²³ for demonstrating that a part of MP is trapped by asphaltene aggregates.¹⁵ The description of this technique, called GCP μSEC ICP MS, can be found in refs 15 and 23. We show in Figure 4a that the Ni, Fe, and V profiles overlap with the sulfur (S) profile. The comparison of the (S and V) area in Figure 4b shows that around 65% of vanadium profile is correlated to the S profile on significant time scales, thus suggesting that these vanadium MP compounds are interlocked with the polar parts of asphaltene aggregates in solution.¹⁵ In this technique, the elution of compounds is from the large to the small molecular size. Thus, the last molecules arriving at the detector are the smallest molecules and, according to ref 23, are at the retention time of “free” porphyrins in the bulk crude oil. By “free” porphyrins, we mean porphyrins not trapped inside the asphaltene aggregates; thus, these “free” porphyrins are in the bulk maltene part. This explains why the V profile is different in Figure 4b, showing that 35% of V seems to be not linked to large aggregates and situated at the retention time of “free” porphyrins. Providing that this 35% might persist in solution after the deasphaltene procedure, one finds a reduction factor *x* of the paramagnetic compounds still trapped in asphaltene. The comparison of the results of ESR (Figure 3c) and the data of Figure 4b yield the relation 0.65/*x* + 0.35 = 1.46/2.38, giving *x* = 2.46. Therefore, it remains 0.65/2.46 = 26.4% of VO²⁺ trapped after the deasphaltene procedure. This high concentration explains the large absolute value of the longitudinal relaxation rate 1/T₁ ≈ 10 s⁻¹ at 10 kHz (Figure 8a) for a deasphalted crude oil. This result could also explain the persistence of a frequency dependence in the NMRD profile for a deasphalted crude oil with higher viscosity.²⁴

2.6. Two-Dimensional Nuclear Magnetic Relaxation at 2.5 MHz. **2.6.1. D–T₂ of Synthetic Oils.** Two-dimensional NMR measurements have also been made at 2.5 MHz with an Oxford spectrometer. A special environment of the NMR probe from Ergotech has also been used for varying the temperature and pressure. The same equipment also permits all of the fluid injections necessary for doing the imbibition–drainage equipment. To measure the 2D spin correlation spectra of diffusion–transverse relaxation (D–T₂), we used an improved diffusion-editing NMR sequence with the PGSE sequence with bipolar pulsed field gradients separated by a diffusion delay Δ = 30 ms followed by a CPMG sequence. Two-dimensional data were then processed using a self-written Matlab program for the 2D ILT for building a 2D contour plot of the D–T₂ distributions in each case. We have displayed in Figure 5 the D–T₂ correlation spectra of a whole set of proprietary synthetic oils when varying the viscosity in the range η ∈ {1.46, 4.0, 17.30, 34.0, and 40.0 cP}. Figure 5 is really a superposition of different 2D spin correlation D–T₂ spectra of

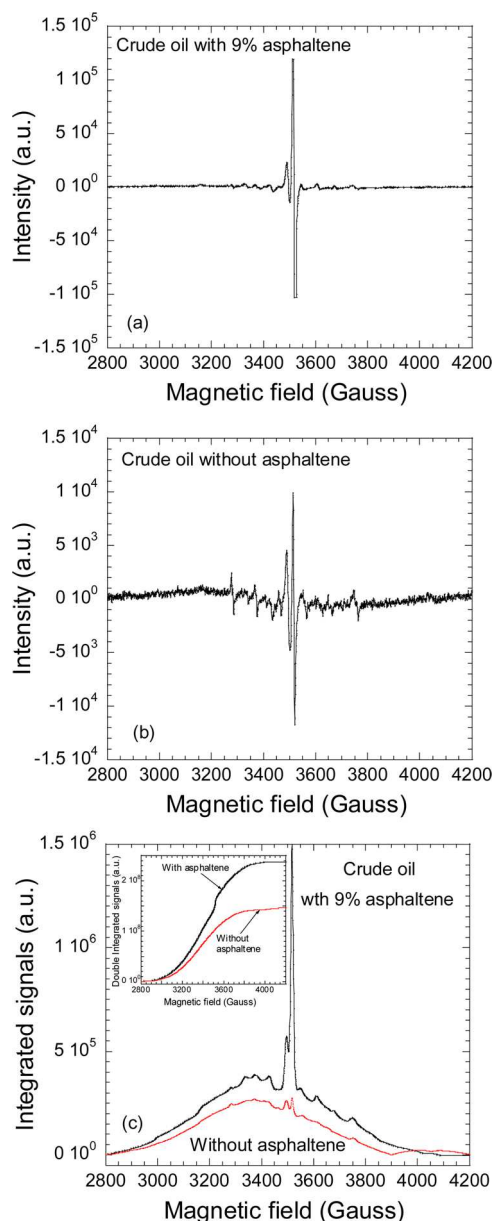


Figure 3. (a) ESR spectrum of a bulk crude oil with 9% asphaltene. (b) ESR spectrum of a bulk crude oil without asphaltene. (c) Plot of the absolute value of the integrated ESR signals of crude oil with and without asphaltene. In the inset, we have plotted the double-integrated ESR signals of crude oil with and without asphaltene. This gives the quantities (in au) of both crude oils.

different synthetic oils of increasing viscosities. For clarity of the figure, we have just represented the center of masses of the different spots. The error bars measured on the experiments are of the order of the experimental black points. We have also added the brine result $\eta = 1$ cP for comparison. According to the Stokes–Einstein relation, $D = k_B T / (6\pi R \eta)$, where T is the temperature and R is molecular radius. Similarly, the main contribution of the transverse relaxation time verifies the relation $T_2 \propto 1/(R^3 \eta)$. In consequence, D and T_2 , both being inversely proportional to the viscosity, should be linearly related $D \propto T_2$. This linear relationship is fully verified in Figure 5 for a large variety of proprietary synthetic oils of a large range of viscosities. These synthetic oils are homogeneous and do not contain asphaltenes and mixtures of molecules. An immediate consequence of this observed linear relationship, coming from the verification of the Stokes–Einstein relation, is the length-scale invariance of the synthetic

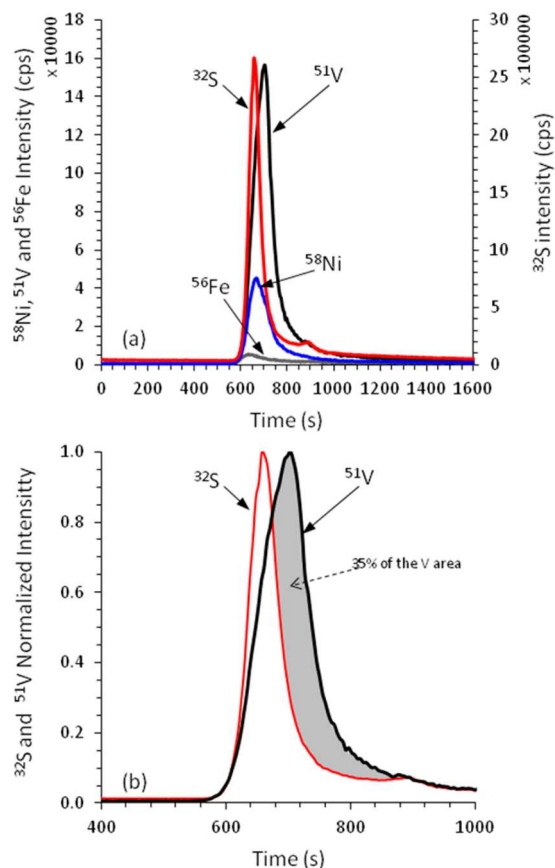


Figure 4. (a) Comparison of μ SEC ICP profiles for sulfur, vanadium, and nickel measured for the crude oil with 9% asphaltene after dilution by a factor of 100 in weight. (b) Zoom after normalization of the V and S profiles. The vanadium profile follows the sulfur profile up to a time where detachment occurs. A total of 35% of the vanadium compounds was estimated to be detached from asphaltenes during chromatography (see ref 15).

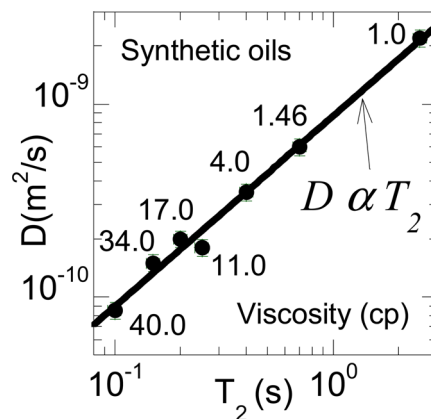


Figure 5. D – T_2 correlation spectrum measured at 2.5 MHz and 298 K of a whole set of synthetic oils when varying the viscosity in the range $\eta \in \{1.46, 4.0, 17.30, 34.0, \text{ and } 40.0\}$ cP. We have also added the brine result $\eta = 1$ cP for comparison. The continuous line is the best fit obtained with a linear relation $D \propto T_2$.

oil dynamics probed by this 2D NMR technique in the nanometer–micrometer range.

2.6.2. D – T_2 of Bulk and Confined Crude Oils. We have displayed in panels a and b of Figure 6 the D – T_2 correlation spectra of the crude oils with 9% asphaltene in bulk and confined in a sandstone rock,

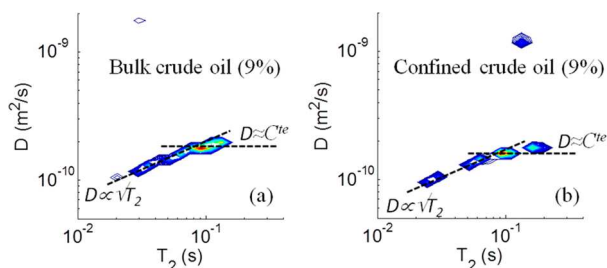


Figure 6. (a) D – T_2 correlation spectrum measured at 2.5 MHz and 298 K of a bulk crude oil with 9% asphaltene. The dashed lines indicate the anomalous relationships $D \propto \sqrt{T_2}$ for short T_2 and $D \approx C^{\text{te}}$ for long T_2 . (b) D – T_2 correlation spectrum measured at 2.5 MHz and 298 K of a crude oil with 9% asphaltene confined in a sandstone rock.

respectively. In distinction to the synthetic oils, the anomalous relation $D \propto \sqrt{T_2}$ shown as dotted lines in panels a and b of Figure 6 for low values of T_2 (large hydrocarbon chains) confirms some previous results observed in crude oils containing asphaltenes.⁶ This relation reveals an inhomogeneity of the crude oil and a non-invariance of the crude oil dynamics in the explored length scales. However, an interesting and new result is shown in panels a and b of Figure 6 for large T_2 (small hydrocarbon chains), where a leveling off of this relation $D \approx C^{\text{te}}$ is observed in both bulk and confined crude oils. This behavior is generally observed in the presence of a wetting fluid phase, but this is rather surprising for our rock sample, which is considered to be water-wet. This result points to seemingly paradoxical behavior in bulk (Figure 6a) because there are no pores. Moreover, this anomalous behavior is quite similar in bulk and confinement. One notes also a very weak reduction of the diffusion coefficient in confinement. We show in Figure 7a a set of 2D NMR D – T_2 measurements performed on a sandstone sample saturated with crude oil varying the temperature between 20 and 40 °C at pressures of 1 and 15 bar. We note in Figure 7b no significant effects of the pressure on the D – T_2 spectrum. However, at these low pressures, we do not expect any pressure dependence. On the contrary, there are systematic enhancements of D and T_2 values when the temperature increases, which makes sense for an activated process. We observe again that the anomalous relation $D \propto \sqrt{T_2}$, and the leveling off of this relation for

large T_2 persists at various temperatures and pressures. The “high diffusivity” anomalies in all of Figure 7 are probably due to the presence of a remaining quantity of water in the sample. We verified that these small 2D peaks are not due to ILT nor experimental artifact.

2.7. NMRD. Varying the magnetic field changes the proton Larmor frequency ω_1 and, thus, allows for exploration of the time scales of the magnetic fluctuations (noise) to which the longitudinal nuclear spin relaxation $1/T_1$ is sensitive.²⁵ Further, the magnetic field dependence of the spin–lattice relaxation rate, $1/T_1$, provides a good test of the theories that relate the measurement to the microdynamical behavior of the fluid. This is still true in complex fluid, such as crude oil, where the effect of reduced dimensionality may force more frequent re-encounters of proton spin bearing hydrocarbons with either paramagnetic species or proton-surface groups on asphaltene nano-aggregates.¹² These re-encounters alter the correlation functions, which directly govern the relaxation equation. Another important aspect here is the effect of the large distribution of chain lengths that will be at the origin of a large distribution of relaxation times.

We perform proton NMRD on a fast-field cycling spectrometer from Stelar s.r.l., Mede, Italy. All samples were introduced into sealed 10 mm diameter standard NMR tubes. In the pre-polarized (PP) mode, the proton nuclear magnetization originally at thermal equilibrium is oriented toward the external steady polarized magnetic field (typically 0.5 T) to achieve the initial value $M_z^{\text{pol}}(20 \text{ MHz})$. The external field is then instantaneously decreased (in about 3 ms) to an evolution magnetic field chosen in the range from 0.25 mT to 0.5 T, in which the longitudinal magnetization $M_z(\tau)$ relaxes to achieve the equilibrium value $M_z^{\text{eq}}(\omega_1)$ in the chosen angular frequency ω_1 , and then the magnetic field is fixed to 0.25 T, in which a classical free induction decay signal was monitored following a $\pi/2$ pulse. The temperature was fixed at 298 K. The experiment was repeated over a large range of proton Larmor frequencies $\omega_1/2\pi$ (from 10 kHz to 15 MHz) to obtain the relaxation dispersion profile of the longitudinal spin–lattice relaxation rate $R_1(\omega_1) = 1/T_1(\omega_1)$. The non-pre-polarized (NP) mode is applied when the frequency is larger than 8 MHz. Here, the longitudinal magnetization reaches progressively the equilibrium value. As multiple environments are sampled, the longitudinal magnetization evolves non-exponentially in either PP or NP modes according to the following integral equations:

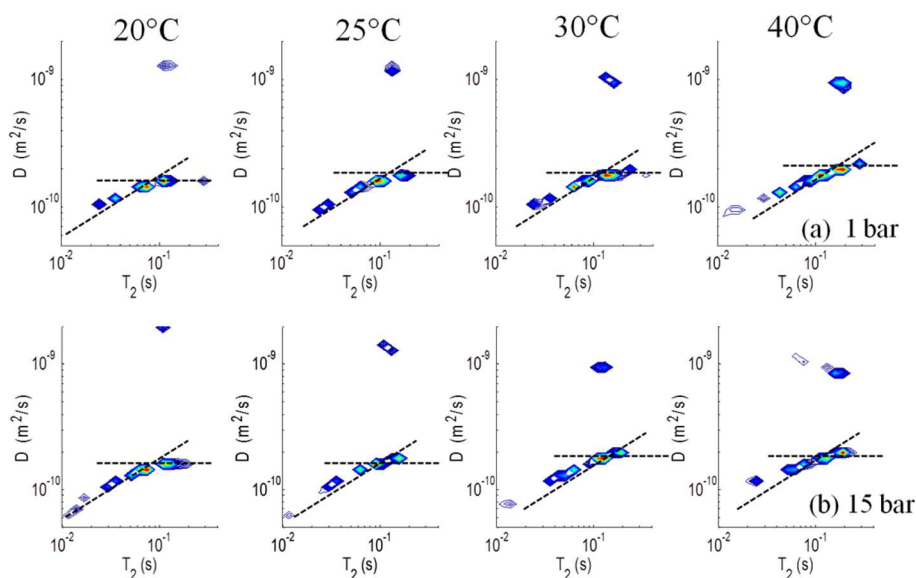


Figure 7. (a) D – T_2 correlation spectrum measured at 2.5 MHz of a bulk crude oil with 9% asphaltene confined in a sandstone rock at a pressure of 1 bar and varying the temperature. (b) Same data but measured at a pressure of 15 bar and varying the temperature. In all of the plots, the dashed lines indicate the anomalous relationships $D \propto \sqrt{T_2}$ for short T_2 and $D \approx C^{\text{te}}$ for long T_2 .

$$M_z^{\text{PP}}(\omega_1, \tau) = M_z^{\text{eq}}(\omega_1) + [M_z^{\text{pol}}(15 \text{ MHz}) - M_z^{\text{eq}}(\omega_1)] \int f(T_1) e^{-\tau/T_1} dT_1 + \varepsilon(\tau), \quad \text{for } \nu_1 < 8 \text{ MHz} \quad (3a)$$

$$M_z^{\text{NP}}(\omega_1, \tau) = M_z^{\text{eq}}(\omega_1) [1 - \int f(T_1) e^{-\tau/T_1} dT_1] + \varepsilon(\tau), \quad \text{for } \nu_1 \geq 8 \text{ MHz} \quad (3b)$$

In eqs 3a and 3b, $f(T_1)$ represents the distribution of spin–lattice relaxation times T_1 and $\varepsilon(t)$ represents the random noise, respectively. An efficient algorithm was proposed to extract $f(T_1)$ from the input data $M_z(\omega_1, \tau)$ with a self-written Matlab program using an ILT containing a compression of the data obtained with the singular value decomposition of the exponential kernel and a robust optimization method using a Tikhonov regularization.^{13,14} Although the inverse Laplace method is known as an ill-posed problem, we achieve a very good signal-to-noise ratio (SNR ≈ 200), allowing for the application of such an ILT method.

2.7.1. NMRD Profiles of $\langle 1/T_1 \rangle$. We show in Figure 8a the measured logarithmic average proton spin–lattice relaxation rate constants $\langle 1/T_1 \text{ (s}^{-1}) \rangle$ as a function of the magnetic field plotted as the proton Larmor frequency for bulk crude oil with and without asphaltene. The log-mean average $\langle 1/T_1 \text{ (s}^{-1}) \rangle$ is defined as

$$\langle 1/T_1(\omega_1) \rangle = \exp\left(-\sum_{i=1}^n f_i \ln T_{1,i}(\omega_1)\right) \quad (4)$$

where f_i is the i th value of the discretized $f(T_1)$ distribution at angular frequency ω_1 . It is calculated with eq 4 on every T_1 distribution of the sort displayed in Figure 2b and for all 30 different Larmor frequencies between 10 kHz and 15 MHz. Of course, there are other possibilities to define an average on these highly skewed $f(T_1)$ distributions, for instance, the median or mode described above. We have demonstrated in ref 12 that such a logarithmic average relaxation rate $\langle 1/T_1(\omega_1) \rangle$ has relaxation features representative of the whole distribution and presents no large differences with those coming from the other averages. This has greatly facilitated the comparison of the experimental data to our proposed theory of relaxation.¹² The observed NMRD profiles shown in Figure 8a (already shown in ref 12) exhibit very different behaviors: from highly dispersed behaviors for crude oil with asphaltene to almost no frequency dependence for crude oil without asphaltene at low Larmor frequencies. We show in Figure 8a that the confinement also enhances the absolute values of $1/T_1$ but conserved the same NMRD profile. Such an enhancement is due to the presence of paramagnetic Fe^{3+} at the pore surface of the sandstone. One also notes a plateau for these NMRD profiles below 25 kHz. We repeat a large number of times the experiments to check the reality of these plateau. These striking different behaviors have been recently observed for other crude oils,²⁴ but we have recently proposed a complete interpretation of these NMRD profiles.¹² Here, we just outline this interpretation that is consistent with the anomalous features of the D – T_2 correlation spectrum. We note that there is some oxygen-induced relaxation dispersion in these samples, but it occurs above the primary frequency range measured.²⁶

3. DISCUSSION

3.1. Dynamics of Small Hydrocarbons at the Proximity of Asphaltene Nanoaggregates. The remarkable features of the NMRD profiles of $1/T_1$ for bulk and confined crude oils with asphaltene displayed in Figure 8a have been interpreted in ref 12 in terms of an original model of different processes of intermittent surface dynamics of proton species in the proximity of the asphaltene nanoaggregate surface and bulk dynamics in between the clusters of these nanoaggregates (Figure 8b). The schematic diagram displayed in Figure 8b has been made assuming that all of the 9 wt % asphaltene is incorporated into approximately 30 kD molecular mass.²⁷ We find a mean interparticle separation around 8.4 nm,

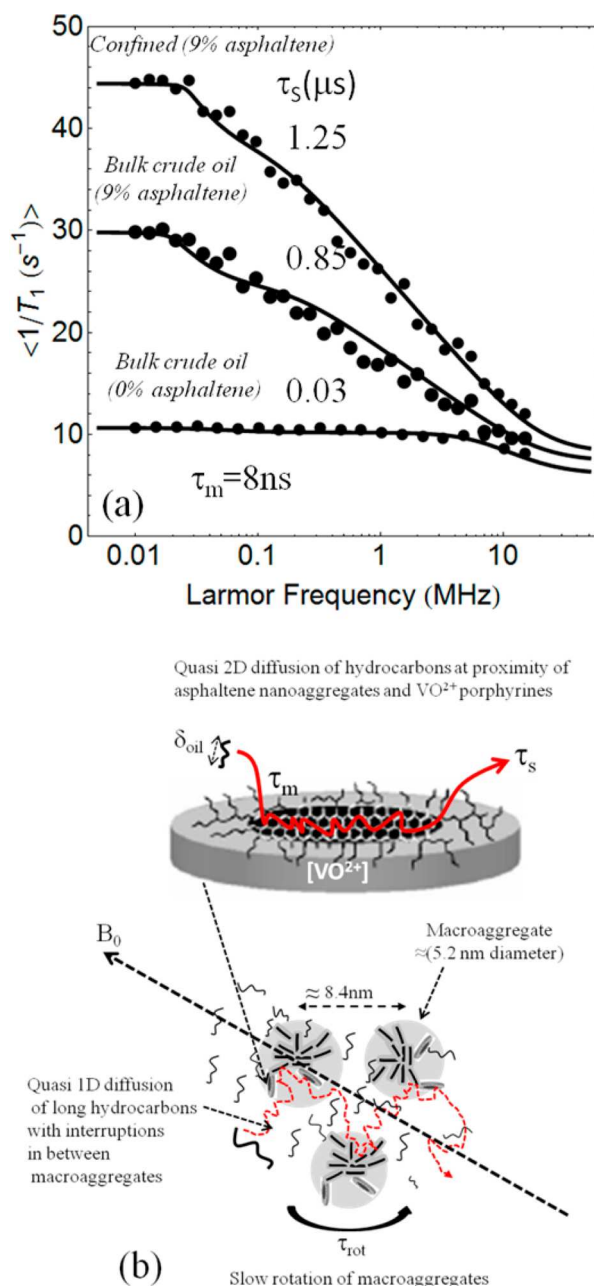


Figure 8. (a) Measured logarithmic average proton spin–lattice relaxation rate constants $\langle 1/T_1 \text{ (s}^{-1}) \rangle$ as a function of the magnetic field plotted as the proton Larmor frequency for crude oils with (9%) and without asphaltene in bulk and confined in a sandstone rock. The continuous lines are the best fits obtained with eqs 4 and 6 of ref 12. (b) Schematic diagram describing the relaxation model used to fit the NMRD profiles of crude oil with asphaltene. The continuous lines displayed on the top described the 2D translational diffusion of hydrocarbons in the proximity of asphaltene nanoaggregates. The curved arrow (bottom) described the slow rotational dynamics of asphaltene macroaggregates. The dashed line represents schematically the “stop and go” translational dynamics of the long hydrocarbon chains in between the asphaltene macroaggregates.

which is of the order of the particle diameter ($\approx 5.2 \text{ nm}$) found by Mullins et al.¹¹ The best fits of our NMRD data with such a theoretical model (continuous lines in Figure 8a) give a 2D translational diffusion correlation time, $\tau_m \approx 8 \text{ ns}$, as well as a time of residence, $\tau_s = 0.85 \text{ } \mu\text{s}$ ($\tau_s \gg \tau_m$), of the small hydrocarbons in close proximity to the asphaltene nano-

aggregates. Providing that the diffusion of the hydrocarbons close to the asphaltene nanoaggregates is 3 times smaller than the bulk diffusion, as the 2D NMR DOSY experiments showed,¹² this latter time τ_s gives an average radius of exploration for the 2D hydrocarbon diffusion, $r_{2D} \approx 3.9$ nm, which is of the same order of magnitude to the sizes found by Eyssautier et al. with SAXS and SANS^{9,10} in asphaltene solutions and Mullins et al. at higher temperatures by the observation of gravitational gradients of asphaltenes in oil field reservoirs.¹¹

For the crude oil without asphaltene, the situation is simpler. The asphaltene macroaggregates almost disappear, and even the nanoaggregates become very rare. The NMRD profile shown in Figure 8a has almost no Larmor frequency dependence, with the exception of some typical high-frequency tail because of dissolved oxygen. This typical NMRD effect thus confirms the shortening of the relaxation times observed in light crude oils with long relaxation times.²⁸ This general behavior is typical of a fast hydrocarbon re-orientational intramolecular relaxation process for all of the hydrocarbons. The continuous line displayed for this crude oil in Figure 8a has been obtained with the same $\tau_m = 8$ ns as the first sample but with a very short $\tau_s = 30$ ns that reflects the quasi-absence of the 2D diffusion. In the limit where τ_s is of the same order although larger than τ_m , the frequency dependence of eq 6 of ref 12 almost disappears and our theoretical 2D model tends to the usual three-dimensional (3D) models.

3.2. Interpretation of the Anomalous Features of the 2D $D-T_2$ Correlation Spectrum of Crude Oil with Asphaltene.

3.2.1. Interpretation of the Anomalous Feature, $D \approx C^e$, Observed for Large T_2 Values. The comparison of Figures 2a, 6a, and 8a shows the mutual connections between the $D-T_2$ spectrum, the NMRD profiles of $1/T_1$, and the large GC distribution of hydrocarbon chains for bulk crude oil with asphaltene. These data display the unusual features because of the presence of asphaltene. We focus here only on the bulk data, because the general tendency is similar for the confined crude oil. These different curves exhibit some direct connections of dynamical characters with the distribution of hydrocarbon chain lengths. For instance, we saw in ref 12 that the bilogarithmic NMRD profile shown in Figure 8a has been associated with a transient translational 2D diffusion in the proximity of the asphaltene nanoaggregates. The frequency dependence of the logarithmic average $\langle 1/T_1(\omega) \rangle$ has been fitted with an average hydrocarbon small chain of 0.655 nm, which corresponds to C_8 . One can also make a direct comparison between Figures 2a and 6a, because the constant value of the translational diffusion coefficient D appears for large T_2 values, which corresponds to short length hydrocarbon chains. Moreover, the independence of D and T_2 implies a wetting condition, which is rather surprising here because there are no pores. Such behavior is indicative of a transient surface dynamics of the maltenes close to the asphaltene surface. This is similar to the NMRD result displayed in Figure 8a. Mutina and Hürlimann already observed such an anomaly by measuring the $D-T_2$ correlation spectrum as well as the T_1-T_2 distribution functions of an oil doped with increasing amounts of asphaltene (see Figure 10 of ref 6). Without asphaltene, they observed the normal relations: $D \propto T_2$ and $T_1 = T_2$. When the amount of asphaltene increased progressively, they observed progressively the leveling off of the $D-T_2$ data up to the point where D becomes independent of T_2 . Similarly, T_1 becomes progressively larger than T_2 when

increasing the amount of asphaltene. This behavior is well-documented²⁹ and typical of a diffusive fluid dynamics close to a solid surface, which increases $1/T_2$ through the enhancement of the contribution of the spectral density at zero frequency. This contribution is directly proportional to the probability of re-encounters between mobile hydrocarbons and fixed paramagnetic impurities embedded within the asphaltene nanoaggregates.

3.2.2. Interpretation of the Anomalous Feature, $D \propto \sqrt{T_2}$, Observed for Small T_2 Values. One of the main interests of the 2D NMR spin correlation $D-T_2$ spectrum is to probe the molecular dynamics on different length scales. The diffusion editing PGSE sequence probes the translational diffusion in the micrometer range with a diffusion delay of $\Delta = 30$ ms, while the CPMG T_2 sequence explores the molecular dynamics only on the nanometer range. The anomalous feature $D \propto \sqrt{T_2}$ of panels a and b of Figure 6 and Figure 7 appears for small T_2 values, which originate from long hydrocarbon chain lengths. This anomalous behavior confirms previous results obtained in a large range of temperatures for oils containing asphaltene.⁶

We are reminded that, at 9 wt %, assuming that all of the asphaltene is incorporated into approximately 30 kD molecular mass,²⁷ the mean interparticle separation is of the order of the particle diameter (Figure 8b). This close proximity of large particles (asphaltene clusters) apparently interrupts normal diffusive motions of long hydrocarbons at short times, breaking the simple proportionality between D and T_2 , demonstrated in Figure 5 for asphaltene free samples. It is thus possible that successive “stop and go” quasi-1D diffusive steps of the longer hydrocarbon chains may dominate over the slow rotation of these transiently organized structures.

It is thus necessary to focus on the longitudinal and transverse nuclear magnetic relaxation rates of the long hydrocarbon chain lengths diffusing in between clusters of asphaltenes. Moreover, we saw in sections 2.4 and 2.5 that the majority ($\approx 65\%$) of the paramagnetic species ($S = 1/2$) are embedded in asphaltene clusters. From the basic properties of the nuclear relaxation in a low-dimensional system, the pairwise dipolar correlation function $G(\tau)$ describing the quasi-1D translational diffusion of these proton species (I) in between the slowly rotating asphaltene clusters with paramagnetic species (S) can be written in the long times as

$$G(\tau) \propto \frac{e^{-|\tau|/\tau_{\text{rot}}}}{\sqrt{\tau/\tau_{1D}}}, \quad \text{when } \tau > \tau_{1D} \text{ and } \tau_{1D} < \tau_{\text{rot}} \quad (5)$$

This form of $G(\tau)$ implies the independence of two relaxation processes: (i) A 1D translational diffusion process describes the local diffusion of hydrocarbons in between the asphaltene clusters characterized by a translational correlation time τ_{1D} (≈ 1 ns). (ii) A rotational diffusion process describes the slow rotation of the whole asphaltene clusters characterized by a rotational correlation time τ_{rot} ($\gg \tau_{1D}$). The 1D diffusion does not average out all of the pairwise dipolar correlations between I and S spins, while the rotational diffusion, if it is sufficiently fast, averages out these dipolar correlations. Although eq 5 is similar to the equation introduced by Zielinski et al.,³⁰ we aim at describing how these relaxation processes depend upon the geometric landscape displayed in Figure 8b.

The first step is to evaluate the spectral density $J(\omega)$ from the Fourier cosine transform of $G(\tau)$.

$$J(\omega) = \sqrt{2\pi} \sqrt{\tau_{1D}\tau_{rot}} \frac{\sqrt{1 + \sqrt{1 + \omega^2\tau_{rot}^2}}}{\sqrt{1 + \omega^2\tau_{rot}^2}} \quad (6)$$

For a heteronuclear (I - S) dipolar relaxation process, $1/T_2$ and $1/T_1$ are proportional to the following linear combinations of the spectral densities at the nuclear (ω_I) and electronic ($\omega_S = 659\omega_I$) Larmor frequencies:

$$\frac{1}{T_2(\omega_I)} = 2A \left[J(0) + \frac{3}{4}J(\omega_I) + \frac{13}{4}J(\omega_S) \right] = 4\sqrt{\pi}A \left[\sqrt{\tau_{1D}\tau_{rot}} \left(1 + \frac{3\sqrt{2}}{8} \frac{\sqrt{1 + \sqrt{1 + \omega_I^2\tau_{rot}^2}}}{\sqrt{1 + \omega_I^2\tau_{rot}^2}} + \frac{13\sqrt{2}}{8} \frac{\sqrt{1 + \sqrt{1 + \omega_S^2\tau_{rot}^2}}}{\sqrt{1 + \omega_S^2\tau_{rot}^2}} \right) \right] \quad (7)$$

$$\frac{1}{T_1(\omega_I)} = A[3J(\omega_I) + 7J(\omega_S)] = \sqrt{2\pi}A\sqrt{\tau_{1D}\tau_{rot}} \left[\frac{3\sqrt{1 + \sqrt{1 + \omega_I^2\tau_{rot}^2}}}{\sqrt{1 + \omega_I^2\tau_{rot}^2}} + \frac{7\sqrt{1 + \sqrt{1 + \omega_S^2\tau_{rot}^2}}}{\sqrt{1 + \omega_S^2\tau_{rot}^2}} \right] \quad (8)$$

Here, $A = B\sigma_S S_{P,NMR} \rho_{oil} (\gamma_I \gamma_S \hbar)^2 \langle d_{IS}^{-3} \rangle S(S+1)$, where B is a constant, σ_S is the surface density of paramagnetic species of spin $S = 1/2$, $S_{P,NMR} = 8.6 \text{ m}^2/\text{g}$ is the NMR specific surface area,¹² $\rho_{oil} = 0.85 \text{ g/cm}^3$, and $\langle d_{IS} \rangle$ represents the average distance of minimal approach between I and S spins in the local geometry of Figure 8b. These new relaxation equations allow for a quantitative simulation of the relative effects of the quasi-1D hydrocarbon diffusion versus the rotational diffusion of the whole asphaltene clusters. Their validity can be immediately verified by a direct comparison of the experimental dependencies of the relaxation times T_1 and T_2 to the viscosity and temperature (η/T) at different Larmor frequencies.^{1,31,32} For that purpose, we have displayed in Figure 9a the theoretical variations of T_1 and T_2 with τ_{rot} for a given value of $\tau_{1D} = 1 \text{ ns}$ and for two Larmor frequencies (2.5 and 80 MHz). According to eqs 7 and 8, one obtains similar theoretical variations of T_1 and T_2 with τ_{rot} for another τ_{1D} value. One notes from eq 7 that $T_2 \propto 1/\sqrt{\tau_{rot}}$ in the whole range of τ_{rot} in both the extreme narrowing ($\omega_I\tau_{rot} \ll 1$) and the high-frequency range ($\omega_I\tau_{rot} \gg 1$). This dependence is compatible with the very slight frequency dependence of T_2 observed in the experiments³² and Figure 9b. On the contrary, one observes a net transition from $T_1 \propto 1/\sqrt{\tau_{rot}}$ to a plateau $T_1 \approx C^{te}$ when τ_{rot} ranges around $\omega_I\tau_{rot} \approx 1$. Moreover, one notes that the value of this plateau strongly depends upon the frequency when $\omega_I\tau_{rot} \gg 1$, which is observed experimentally in Figure 1 of ref 1, where one notes that $T_1(80 \text{ MHz}) \approx 10T_1(2 \text{ MHz})$ for heavy crude oils with large viscosities. This large frequency dependence is compatible with the power law, $1/T_1(\omega_I) \propto \tau_{1D}/\sqrt{(\omega_I\tau_{1D})}$, coming from the D dynamics when $\omega_I\tau_{rot} \gg 1$ (eq 8). However, the NMRD profile of long hydrocarbons calculated with eq 8 (Figure 9b) with a distance of minimal approach $\langle d_{IS} \rangle \approx 1.6 \text{ nm}$ much larger than the distance, $\approx 0.655 \text{ nm}$, used for short hydrocarbons (Figure 8a) gives values of $1/T_1(\omega_I)$ much smaller than the value displayed in Figure 8a.

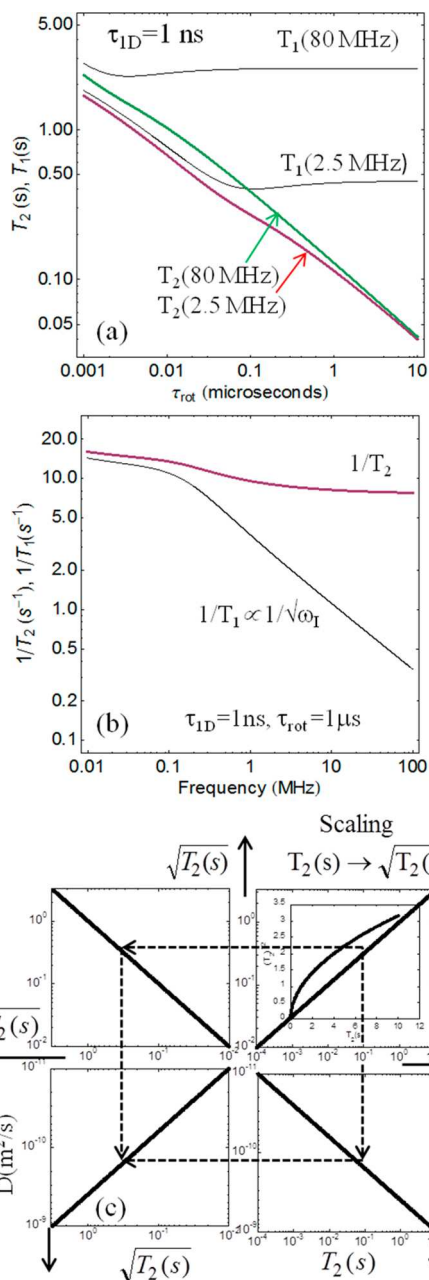


Figure 9. (a) Theoretical variations of the transverse (T_2) and longitudinal (T_1) relaxation times with the rotational correlation time τ_{rot} given by eqs 7 and 8. (b) Theoretical variations of the transverse ($1/T_2$) and longitudinal ($1/T_1$) relaxation rates with the Larmor frequency (MHz), given by eqs 7 and 8. (c) Theoretical transformations showing how the nonlinear scaling $T_2 \rightarrow \sqrt{T_2}$ induces the anomalous relation $D \propto \sqrt{T_2}$ in the presence of asphaltene.

For a rotational diffusion, it is known that $\tau_{rot} = 1/(6D_{rot}) \propto \eta/T$. For the 1D diffusion in the high-confinement considered (Figure 8b), it has been shown for a polymer chain^{33,34} that τ_{1D} is related to the chain length N and the static friction coefficient ξ by a power law behavior $\tau_{1D} \propto \xi N^\sigma$, where $0 \leq \sigma \leq 2$. Providing that the temperature dependence of the static friction coefficient is weaker than the activated rotational diffusion, one can neglect the temperature effect on τ_{1D} and find $T_2(T) \propto 1/[\tau_{rot}(T)]^{1/2} \approx 1/[\eta(T)]^{1/2}$. This viscosity behavior is exactly what it is found experimentally by Staley for 10 crude oils with more than 4.7% asphaltenes.³⁵

The second step consists in the consideration of the diffusion-editing PGSE sequence probing the translational diffusion D in the micrometer range because of the long diffusion delay of $\Delta = 30$ ms. On this large length scale, the relation between the translational diffusion and the viscosity is given by $D = kT/(6\pi R\eta)$, where R is the average molecular size. However, the viscosity dependence of D observed for 10 crude oils with more than 4.7% asphaltenes is much weaker.³⁵

The third step consists of using a multi-scale approach for connecting the local 1D behavior law, $T_2 \propto 1/\sqrt{\eta}$, on the nanometer length scale and the 3D behavior law, $D \propto 1/\eta$, on the micrometer length scales. On the basis of the physical arguments presented above, this approach leads to the nonlinear behavior law $D \propto \sqrt{T_2}$ observed for small T_2 values in Figures 6 and 7 providing the nonlinear scaling transformation $T_2(\propto 1/\eta) \rightarrow \sqrt{T_2}(\propto 1/\sqrt{\eta})$, representing the change of the local dimensionality in the hydrocarbon diffusion because of the asphaltene clusters. A convincing element of this hypothesis, at least from a mathematical point of view, is given in the graphical diagram displayed in Figure 9c. This diagram shows how the nonlinear scaling $T_2 \rightarrow \sqrt{T_2}$, represented in both logarithmic and linear plots in the first quadrant, leads to a nonlinear relation $D \propto \sqrt{T_2}$ for a crude oil with asphaltene (in the third quadrant). The dashed arrows in Figure 9c represent schematically the two ways of transforming the different scales to achieve the different relations between D and T_2 .

From a physical point of view, the main effect of such a nonlinear scaling is to affect differently the local molecular dynamics (rotation and translation) of the hydrocarbons in relation to their chain lengths. This agrees with the observations on panels a and b of Figure 2 of highly skewed distributions of hydrocarbon chain lengths and T_1 values in the presence of a crude oil with asphaltene. On the contrary, we observed a much narrower T_1 distribution without asphaltene.¹² The key point of this interpretation is that the local dynamics of the long hydrocarbons is mainly influenced by the presence of the asphaltene clusters. The dynamics observed on much larger length scales, through the diffusion, are less affected by the T_2 scaling. This scaling argument demonstrates that the short-time dynamics sensed by the T_2 measurement are fundamentally different from the long-time diffusive dynamics sensed by the spin-echo diffusion-constant measurement. A crucial point is that this dynamical heterogeneity is caused by the high concentration of asphaltene clusters.

3.3. Two-Dimensional NMR Measurements during Drainage Experiments. We examined the saturation of each fluid during drainage of a mixture of petroleum fluids in a sandstone rock. We present in Figure 10 the D – T_2 correlation spectra obtained after ILT of a confined brine–crude oil mixture. We achieve a good signal-to-noise ratio ($\text{SNR} \geq 150$) for reducing the artifacts in the ILT. In fact, these spectra correspond to two successive steps of a drainage process. The rock is initially fully saturated with brine. Then, oil is progressively injected using steady-state conditions to reach a given saturation. We immediately notice that the brine and oil data are clearly separated on the basis of their individual diffusion coefficient values. The brine data clearly show an independence of D and T_2 proving the water-wet condition of the sandstone rock. We estimate the fluid saturations using these D – T_2 results by a localized integration procedure. For instance, in Figure 10a, we obtain a brine saturation of 59.4% with our NMR method, 58.2% with the injected volumes, and 54.8% with the recovered volumes. In Figure 10b, we obtain on

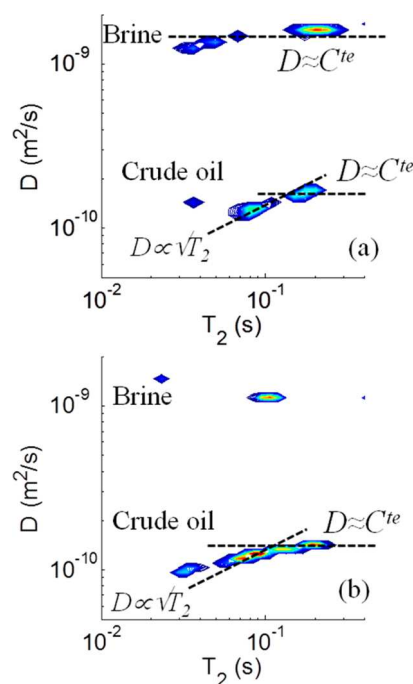


Figure 10. D – T_2 correlation spectra of crude oil (9% asphaltene)/brine mixtures confined in sandstone pores at different steps of a drainage process: (a) brine saturation of 59.4% and oil saturation of 40.6% and (b) brine saturation of 22.9% and oil saturation of 77.1%. We have shown the different relationships between D and T_2 for the brine and crude oil by dashed lines.

the same system and some steps later a brine saturation of 22.9% using this NMR method, 22.6% with the injected volumes, and 20.2% with the recovered volumes. The latter saturation state is characteristic of the so-called “water-irreducible-saturation state (S_{wi})”. The small differences among these volumes, approximately 2–3% (0.25–0.37 cm³), are due to errors during volume measurements in the experimental setting. Here again, the continuous dashed line shows the anomalous behavior $D \propto \sqrt{T_2}$ (panels a and b of Figure 10) appearing for small T_2 values, corresponding to long length hydrocarbon chains.

3.4. Two-Dimensional NMR Measurements during Imbibition Experiments. We present in Figure 11a the D – T_2 correlation spectra obtained after ILT of a confined brine/crude oil/mud filtrate mixture at two successive steps of an imbibition process. The sample is initially in the final state of Figure 10b with a brine saturation of 22.9% and an oil saturation of 77.1%. Then, oil-based filtrate is progressively injected under steady-state conditions. We notice that the brine, oil, and filtrate data are clearly separated on the basis of their individual diffusion coefficient values. For instance, in Figure 11a, we still obtain a brine saturation of 22.7% with our NMR method, while we find 22.6% with the injected volumes. Similarly, oil saturation is 52.7% with NMR and 50.1% with the injected volume. The saturation of filtrate is 24.6% with NMR and 27.3% with injected volume. In Figure 11b, some steps later, we still obtain a brine saturation of 23.0% using the NMR method. The oil saturation decreases to 17.2%, and the filtrate saturation increases to 59.8%. Last, the dashed lines for crude oil show the anomalous behavior $D \propto \sqrt{T_2}$ (panels a and b of Figure 11) appearing for small T_2 values, corresponding to long length hydrocarbon chains. However, for the brine, one now

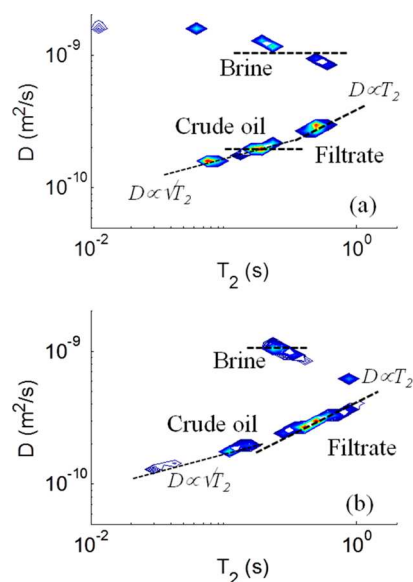


Figure 11. D – T_2 correlation spectra of crude oil (9% asphaltene)/brine/mud filtrate mixtures confined in sandstone pores at two different steps of an imbibition process: (a) brine saturation of 22.7% (S_{wi}), oil saturation of 52.7%, and mud filtrate saturation of 24.6% and (b) brine saturation of 22.9% (S_{wi}), oil saturation of 17.2%, and mud filtrate saturation of 59.8%. We have shown the different relationships between D and T_2 for the brine and crude oil by dashed lines.

observes a linear relationship $D \propto T_2$ expected for a homogeneous fluid.

This last figure represents the key result of our study because we succeeded to find the two different behaviors ($D \propto \sqrt{T_2}$) for the crude oil with asphaltene and ($D \propto T_2$) for the mud filtrate that can be separated at two successive steps of the imbibition process. We also checked that the brine response is still preserved in the irreducible state $S_{wi} = 22.7\%$ when the injection of the mud filtrate increased. Moreover, one also observes the normal behavior ($D \approx C^{te}$) of a water-wet liquid. This 2D NMR correlation spectrum (D , T_2) where one can follow the individual saturations and dynamics of the three confined fluid continuously during drainage and imbibition experiments in a petroleum porous rock provides new opportunities in petroleum characterization.

4. CONCLUSION

Multi-dimensional low-field nuclear magnetic relaxation measurements have proven useful for probing the individual dynamics and saturations of brine/crude oil/mud filtrate mixtures in bulk and confinement. We have shown that the differences in the T_2 values are not sufficient for separating the brine, crude oil, and mud filtrate peaks in a mixture in the case of almost equal volume repartition of these petroleum fluids. However, we have shown that this separation is quantitatively possible when using 2D NMR D – T_2 correlation spectra.

However to interpret the 2D NMR D – T_2 data, different techniques have been used for characterizing the crude oils in the presence of asphaltene. ESR has probed quantitatively the paramagnetic vanadyl VO^{2+} ions and organic radicals trapped in the used crude oils with and without asphaltene. Size-exclusion microchromatography with high-resolution inductively coupled plasma mass spectrometric detection has demonstrated the trapping of MP by asphaltene nanoaggregates. These two techniques have shown that $2/3$ of VO^{2+} are trapped in MP

embedded within asphaltene nanoaggregates, while $1/3$ stayed in the bulk solution. Standard GC and GPC have measured the distribution of chain lengths of the studied crude oil on a very large range of carbon numbers. NMRD of the logarithmic average longitudinal relaxation rates $\langle 1/T_1 \rangle$ has allowed for the probing of the dynamics of the small hydrocarbon chains at the surface of asphaltene nanoaggregates.

We succeeded in probing quantitatively the individual dynamics and saturations of the petroleum fluid mixtures during imbibition–drainage experiments in a sandstone rock. We have observed in the case of a crude oil with asphaltene the anomalous relationships, $D \propto \sqrt{T_2}$, for short T_2 (long hydrocarbon chains) and a leveling off, $D \approx C^{te}$, for long T_2 (short hydrocarbon chains). We proposed an interpretation of this anomalous relationship $D \propto \sqrt{T_2}$ on the basis of a nonlinear scaling $T_2 \rightarrow \sqrt{T_2}$, affecting mainly the local dynamics of the long hydrocarbon chains. A theoretical model has justified this scaling approach by reproducing quite well the observed viscosity dependencies of both T_1 and T_2 at various Larmor frequencies. The leveling off $D \approx C^{te}$ of this relationship for large T_2 values is new and has been explained in terms of a mutual interaction and surface dynamics of the short hydrocarbon chains and asphaltene nanoaggregates. We have shown the persistence of these relationships at various temperatures and pressures. This is a promising result because it gives important chemical information from a physical 2D NMR technique that can be used down-hole.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*Telephone: 33-1-69-33-47-39. E-mail: jean-pierre.korb@polytechnique.fr.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

We thank Martin Hürlimann (SDR Schlumberger) for stimulating discussions about D – T_2 and NMRD measurements on crude oils. Jean-Pierre Korb thanks the scientific direction of Total for funding support. Brice Bouyssière acknowledges the financial support of the Conseil R gional d'Aquitaine (20071303002PFM) and FEDER (31486/08011464).

REFERENCES

- (1) Hirasaki, G. J.; Lo, S. W.; Zhang, Y. NMR properties of petroleum reservoir fluids. *Magn. Reson. Imaging* **2003**, *21*, 269–277.
- (2) Freedman, R.; Flaum, M.; Hirasaki, G. J.; Matteson, A.; Sezginer, A. A new method of fluid characterization in reservoir rocks: Experimental confirmation and simulation results. *SPE J.* **2001**, *6*, 452–464.
- (3) Hürlimann, M. D.; Venkataramanan, L. Quantitative measurement of two-dimensional distribution functions of diffusion and relaxation in grossly inhomogeneous fields. *J. Magn. Reson.* **2002**, *157*, 31–42.
- (4) Sun, B.; Dunn, K. J. Core analysis with two dimensional NMR. *Proceedings of the International Symposium of the Society of Core Analysts*; Monterey, CA, Sept 23–25, 2002; Paper SCA 2002-38.
- (5) Xie, R. H.; Xiao, L. Z. The (T_2 , D) NMR logging method for fluids characterization. *Chin. J. Geophys.* **2009**, *52*, 1092–1100.
- (6) Mutina, A. R.; Hürlimann, M. D. Correlation of transverse and rotational diffusion coefficient: A probe of chemical composition in hydrocarbon oils. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 3291–3301.

- (7) Benamsili, L.; Hamon, G.; Korb, J.-P. Probing individual saturations of crude-oil/brine/mud-filtrate mixtures confined in rocks. *Diffus. Fundam.* **2013**, *18*, 1–4.
- (8) *Asphaltene, Heavy Oils and Petroleumomics*; Mullins, O. C., Sheu, E. Y., Hammami, A., Marshall, A. G., Eds.; Springer: New York, 2007.
- (9) Eyssautier, J.; Levitz, P.; Espinat, D.; Jestin, J.; Gummel, J.; Grillo, I.; Barré, L. Insight into asphaltene nanoaggregate structure inferred by small angle neutron and X-ray scattering. *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 6827–6837.
- (10) Eyssautier, J. Caractérisation et modélisation des asphaltènes en conditions réactionnelles d'hydrotraitement. Ph.D. Thesis, Ecole Polytechnique, Palaiseau, France, Jan 2012.
- (11) Mullins, O. C.; Seifert, D. J.; Zuo, Y. Z.; Zeybeck, M. Clusters of asphaltene nanoaggregates observed in oilfield reservoirs. *Energy Fuels* **2013**, *27*, 1752–1761.
- (12) Korb, J.-P.; Louis-Joseph, A. Probing structure and dynamics of bulk and confined crude oils by multiscale NMR spectroscopy, diffusometry, and relaxometry. *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117*, 7002–7014.
- (13) Butler, J. P.; Reeds, J. A.; Dawson, S. V. Estimating solutions of first kind integral equations with non negative constraints and optimal smoothing. *SIAM J. Numer. Anal.* **1981**, *18*, 381–397.
- (14) Venkataramanan, L.; Song, Y. Q.; Hürlimann, M. D. Solving Fredholm integrals of the first kind with tensor structure in 2 and 2.5 dimensions. *IEEE Trans. Signal Process.* **2002**, *50*, 1017–1026.
- (15) Acevedo, S.; Guzman, K.; Labrador, H.; Carrier, H.; Bouyssiere, B.; Lobinski, R. Trapping of metallic porphyrins by asphaltene aggregates: A size exclusion microchromatography with high-resolution inductively coupled plasma mass spectrometric detection study. *Energy Fuels* **2012**, *26*, 4968–4977.
- (16) Grob, R. L.; Barry, E. F. *Modern Practice of Gas Chromatography*, 4th ed.; Wiley-Intersciences: Hoboken, NJ, 2004.
- (17) Price, W. S. Pulsed-field gradient nuclear magnetic resonance as a tool for studying translational diffusion: Part II. Experimental aspects. *Concepts Magn. Reson.* **1998**, *10*, 197–237.
- (18) Callaghan, P. T. *Translational Dynamics and Magnetic Resonance*; Oxford University Press: New York, 2011.
- (19) Bondino, I.; Nguyen, R.; Hamon, G.; Ormehaug, P. A.; Skauge, A.; Jouenne, S. Tertiary polymer flooding in extra-heavy oil: An investigation using 1D and 2D experiments, core scale simulation and pore-scale network models. *Proceedings of the International Symposium of the Society of Core Analysts*; Austin, TX, Sept 18–21, 2011; Paper SCA2011-18.
- (20) Dunn, K. J.; Bergman, D. J.; Latorraca, G. A. Nuclear magnetic resonance petrophysical and logging applications. In *Handbook of Geophysical Exploration*; Helbig, K., Tiel, S., Eds.; Pergamon Press: Oxford, U.K., 2002; Vol. 32.
- (21) Barbosa Guedes, C. L.; Di Mauro, E.; Antunes, V.; Mangrich, A. S. Photochemical weathering study of brazilian petroleum by EPR spectroscopy. *Mar. Chem.* **2003**, *84*, 105–112.
- (22) Delpoux, O.; Barbier, J.; Marques, J.; Verstraete, J.; Vezin, H. Pulsed ESR and porphyrine. *Proceedings of the 14th International Conference on Petroleum Phase Behavior and Fouling*; Rueil-Malmaison, France, June 10–13, 2013; Poster PB33.
- (23) Pohl, P.; Dural, J.; Vorapalawut, N.; Merdrignac, I.; Lienemann, C. P.; Carrier, H.; Grassl, B.; Bouyssiere, B.; Lobinski, R. Multielement molecular size fractionation in crude oil and oil residue by size exclusion microchromatography with high resolution inductively coupled plasma mass spectrometric detection (HR ICP MS). *J. Anal. Atom. Spectrom.* **2010**, *25*, 1974–1977.
- (24) Zielinski, L.; Hürlimann, M. D. Nuclear magnetic resonance dispersion of distributions as a probe of aggregation in crude oils. *Energy Fuels* **2011**, *2*, 5090–5099.
- (25) Kimmich, R.; Anardo, E. Field-cycling NMR relaxometry. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **2004**, *44*, 257–320.
- (26) Teng, C.-L.; Hong, H.; Kühne, S.; Bryant, R. G. Molecular oxygen spin-lattice relaxation in solutions measured by proton magnetic relaxation dispersion. *J. Magn. Reson.* **2001**, *148*, 31–34.
- (27) Yarranton, H. W.; Ortiz, D. P.; Barrera, D. M.; Baydak, E. N.; Barré, L.; Frot, D.; Eyssautier, J.; Zeng, H.; Xu, Z.; Dechaine, G.; Becerra, M.; Shaw, J. M.; McKenna, A. M.; Maopolelo, M. M.; Bohne, C.; Yang, Z.; Oake, J. On the size distribution of self-associated asphaltenes. *Energy Fuels* **2013**, *27*, 5083–5106.
- (28) Mutina, A. R.; Hürlimann, M. D. Effect of oxygen on the NMR relaxation properties of crude oils. *Appl. Magn. Reson.* **2005**, *29*, 503–513.
- (29) McDonald, P. J.; Korb, J.-P.; Mitchell, J.; Monteilhet, L. Surface relaxation and chemical exchange in hydrating cement pastes: A two-dimensional NMR relaxation study. *Phys. Rev. E: Stat. Phys., Plasmas, Fluids, Relat. Interdiscip. Top.* **2005**, *72*, No. 011409-9.
- (30) Zielinski, L.; Saha, I.; Freed, D. E.; Hürlimann, M. Probing asphaltene aggregation in native crude oils in low-field NMR. *Langmuir* **2010**, *26*, 5014–5021.
- (31) Straley, C.; Rosini, D.; Vinegar, H.; Tutunjian, P.; Morris, C. Core analysis by low field NMR. *Proceedings of the 1994 International Symposium of the Society of Core Analysts*; Stavanger, Norway, Sept 12–14, 1994; Paper SCA-9404.
- (32) Nicot, B. Détermination de la viscosité des pétroles bruts lourds par relaxation RMN. Ph.D. Thesis, Université Pierre et Marie Curie, Paris, France, 2007.
- (33) Kimmich, R.; Bachus, R. NMR field cycling relaxation spectroscopy, transverse NMR relaxation, self diffusion and zero-shear viscosity: Defect diffusion and reptation in non-glassy amorphous polymers. *Colloid Polym. Sci.* **1982**, *260*, 911–936.
- (34) Freed, D. E. Dependence on chain length of NMR relaxation times in mixture of alkanes. *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 174502–174510.
- (35) Straley, C. Reassessment of correlations between viscosity and NMR measurements. *Proceedings of the SPWLA 47th Annual Logging Symposium*; Veracruz, Mexico, June 4–7, 2006.



Probing multi-dynamics of crude oils by high field 2D NMR DOSY and relaxometry

Alain Louis-Joseph, Lyès Benamsili, Jean-Pierre Korb*

Physique de la Matière Condensée, Ecole Polytechnique-CNRS, 91128 Palaiseau, France

ARTICLE INFO

Article history:

Available online 8 March 2013

Keywords:

Crude oil
NMR spectroscopy
Relaxometry
Diffusometry
Asphaltene

ABSTRACT

We propose using a set of non-invasive multiscale NMR techniques for probing the structure and dynamics of bulk and confined crude oils with and without asphaltene. High field NMR spectroscopy identifies the proton species. 2D NMR DOSY spectra for bulk crude oils in presence or absence of asphaltene favor an interpretation of two populations of hydrocarbon aliphatic chains in two environments. In the presence of asphaltene, an analysis of the distributions of longitudinal relaxation time, T_1 , in terms of a bimodal log-normal distribution, confirms the two environments clearly evidenced by varying the Larmor frequency. The remarkable features of the nuclear magnetic relaxation dispersion (NMRD) of $\langle 1/T_1 \rangle$ for bulk and confined crude oils with and without asphaltene have been interpreted with an original model of intermittent surface dynamics of proton species at proximity of the surface of asphaltene nanoaggregates and bulk dynamics in between the clusters of these nanoaggregates.

© 2013 Elsevier Inc. All rights reserved.

1. Introduction

How to study the structure and dynamics of crude oils? The question is difficult due to the very complex structure of these natural fluids containing several thousands of chemical species including hydrocarbons that come with a large range of structures and molecular sizes. Several analytical techniques are usually required for the analysis of their chemical structures such as chromatography [1] and mass spectroscopy [2]. However, standard gas chromatography (GC) is limited to molecules with less than 30 carbons. Mass spectroscopy is an invasive technique that suffers from the difficulty of ionizing all the different classes of molecules. This makes the quantitative analysis difficult. Another difficulty comes from the presence of asphaltene molecules that are responsible for plugging the pores of reservoirs and catalytic networks [3]. These polar molecules represent a solubility class defined as the n-alkane-insoluble and toluene-soluble fraction of petroleum. They are composed of a high degree of polynuclear aromatic rings that have alkyl side chains and incorporate heteroatoms (such as O, N and S). The tendency of asphaltenes to self-aggregate distinguishes them from other oil constituents. For instance, asphaltene aggregation is the cause of complex effects occurring in oil viscosity, adsorption at solid surfaces, precipitation, fluid rheology and emulsion stability. Recent X-ray (SAXS) and neutron (SANS) small angle scattering studies [4] have shown that asphaltenes form discoidal nanoaggregates of total radius 3.2 nm and a height of 0.67 nm as well as macroaggregates of 7.2 nm for radius of gyration.

Here, we propose using a set of non-invasive multiscale 1D and 2D NMR spectroscopies, 2D diffusion ordered spectroscopy (DOSY) [5] and NMRD technique [6,7] for probing the structure and dynamics of bulk and confined crude oils with and without asphaltene. The NMRD data have been interpreted with an original model of intermittent surface dynamics of proton species at close proximity of asphaltene nanoaggregates and bulk dynamics in between the clusters of these nanoaggregates.

2. Materials

The crude oil used was supplied by Total (EP, France). All the samples were exposed to the air, so they lost their volatile components and are all in stable configurations. Four different kinds of samples were prepared. The first sample is a bulk crude oil with 9% (weight) of asphaltene, a viscosity $\eta = 25$ cp and a density $\rho_{oil} = 0.85$ g/cm³ at 25 °C. The second sample is a bulk sample prepared by the usual method of precipitation in n-pentane and evaporation of this compound to retrieve the remaining crude oil without asphaltene. The third sample is similar to the first one but is confined in the pores of a sandstone rock. The fourth sample is reformed by recombination of oil with the non desasphalted residue and initial distillate of the first sample. The different samples were placed in 10 mm or 5 mm sealed NMR tubes and measured at atmospheric pressure and controlled room temperature.

3. Experimental results and data processing

The High field 1D ¹H NMR spectra, performed on a Bruker Avance II 300 Micro bay with a probe ¹H with Z gradient coil, are

* Corresponding author. Tel.: +33 1 69 33 47 39.

E-mail address: jean-pierre.korb@polytechnique.fr (J.-P. Korb).

shown in Fig. 1a. We add a small amount of per-deuterated toluene solvent to lock the spectrometer for field stability. A zoom on the aliphatic range is shown in the inset of Fig. 1a showing the J -coupling doublets of 12 and 9 Hz for the CH_2 and CH_3 peaks, respectively. A ratio of 2.07 between the intensities of these groups gives a length of hydrocarbon chains present that could be assigned to octane (C_8H_{18}). However the two doublets reveal an indirect coupling with CH groups as found in isooctane molecules. We compare in Fig. 1b the ^1H NMR spectra of bulk crude oil with and without asphaltene and found a ratio of intensities which corresponds to the amount of 9% of asphaltene found from the analytical technique based on precipitation on pentane. One notes a narrowing of the aliphatic peaks and a decrease of the small peak at 1.17 ppm in the absence of asphaltene.

The DOSY technique correlates a resolved ^1H chemical shift spectrum with a diffusion distribution of the molecular mixture [5]. DOSY was achieved with the improved diffusion ordered 2D sequence using stimulated echoes, longitudinal eddy current delay, and bipolar pulsed field gradients. Diffusion delay was set to 20 ms and the gradient has been increased in 64 steps between 2% and 95% of maximum intensity. We have displayed on the same scale and intensity the DOSY experiments with (Fig. 2a) and without (Fig. 2b) asphaltene. We only observe DOSY peaks on the ^1H aliphatic range. In the presence of asphaltene, this experiment allows identifying two populations of hydrocarbons characterized by translational diffusion coefficients for CH_2 and CH_3 groups separated by a factor 2.64 and 3.0, respectively (Fig. 2a). This shows that both groups, that are more or less constraints, belong to the same hydrocarbon chain. In the absence of asphaltene, this separation factor is reduced to 1.25 for CH_2 and 1.5 for CH_3 peaks. This distribution merging, as seen on the projection along the D -axis (Fig. 2b), thus evidences a single “bulk population”. In conclusion, two different dynamical processes exist, in the presence of asphaltene, at proximity of surfaces and in between asphaltene nanoaggregates.

We perform proton nuclear magnetic relaxation dispersion (NMRD) on a fast-field cycling spectrometer from Stelar s.r.l., Mede, Italy. All samples were introduced into sealed 10 mm-diameter standard NMR tubes. We show in Fig. 3, the distributions of T_1 at various Larmor frequencies obtained by inverse Laplace transform of the longitudinal magnetization decays of bulk crude oil (9% asphaltene). We have analyzed these distributions in terms of a bimodal log-normal distribution whose parameters evolve with the Larmor frequency (Fig. 3). We note a large frequency shift of these distributions towards short T_1 at low Larmor frequency

typical of a dynamical surface effect. The same analysis in the absence of asphaltene reveals only a monomodal log-normal distribution and almost no frequency dependence. This is typical of a bulk dynamical effect. The remarkable features of the NMRD profiles of the log-average proton spin-lattice relaxation rates $\langle 1/T_1(\omega) \rangle$ obtained for the four samples of bulk and confined crude oils with and without asphaltene displayed in Fig. 4 confirm some previous results [7]. However, we succeed in fitting all these NMRD profiles with an original model outlined below.

4. Theoretical model and discussion

Consider proton spins $I = 1/2$ belonging to hydrocarbon chain of average size, $\langle \delta_{\text{oil}} \rangle$, in a given crude oil fluid of uniform density η which diffuse at proximity of the asphaltene nanoaggregates and macroaggregates in the presence of a constant magnetic field \mathbf{B}_0 . We consider also the presence of a very small quantity of fixed paramagnetic species (VO^{2+} or stable radicals) of spins, $S = 1/2$, uniformly distributed within aromatic parts of asphaltene nanoaggregates with a surface density σ_s . The large macroaggregate radius of about 7.2 nm found by SAXS and SANS[4] implies a very slow rotational motion of these species constituted by several nanoaggregates. Based on all the previous results described above, we consider two hydrocarbon populations. The first and dominant population is represented by the bulk hydrocarbons that stay in between the asphaltene macroaggregates separated by about 50 nm in the presence of 9% asphaltene. The second, smaller, population is represented by the hydrocarbons transiently present at proximity of asphaltene nanoaggregates. Due to the presence of paramagnetic species, there is no ambiguity about the relaxation mechanism which is the intermolecular dipolar relaxation process between fixed S and mobile I spins diffusing at close proximity to these surfaces. The reduced dimensionality for the diffusion of hydrocarbons at proximity of the surface of slowly rotating asphaltene nanoaggregates enhances dramatically the reencounter probability between I and S spins. This 2D diffusion maintains the pairwise I - S dipolar correlations at long times and yields a logarithmic or bilogarithmic behavior of the ^1H NMRD profiles at low frequency (Fig. 4) [8]. If the molecular exchange between the solid and liquid phases is sufficiently fast compared to their respective individual proton relaxation times, a single log-average spin-lattice relaxation rate $\langle 1/T_{1,\text{oil}}(\omega) \rangle$ exists given by a linear combination of bulk and surface contributions:

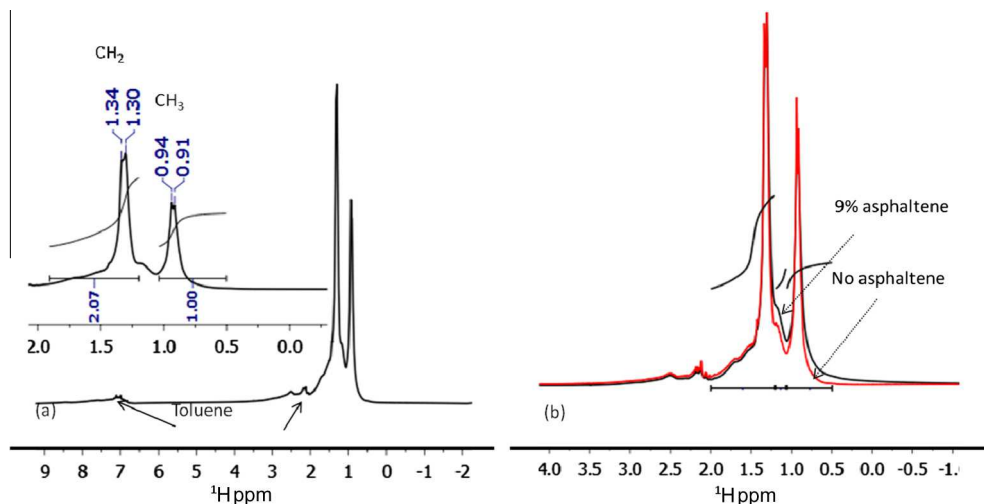


Fig. 1. (a) ^1H NMR spectrum realized at 300 MHz of crude oil with 9% asphaltene. A zoom on the aliphatic range is shown in the inset. (b) Comparison of the NMR spectrum at 300 MHz of crude oil with and without asphaltene.

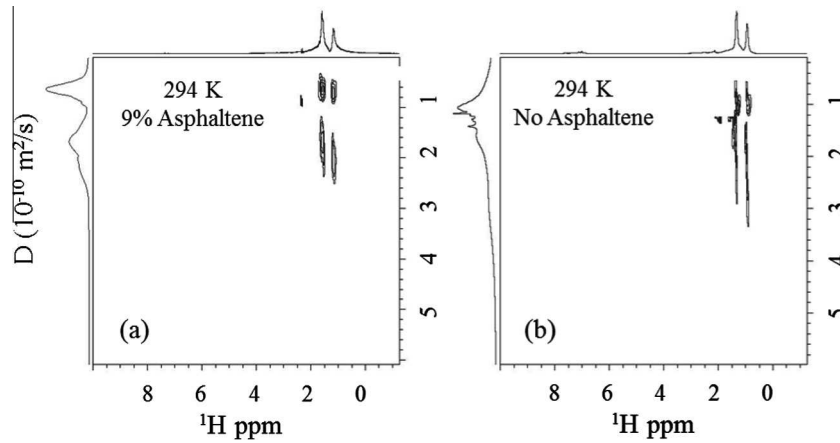


Fig. 2. ^1H DOSY spectra realized at 300 MHz and 294 K for crude oil with 9% (a) and 0% (b) asphaltene content.

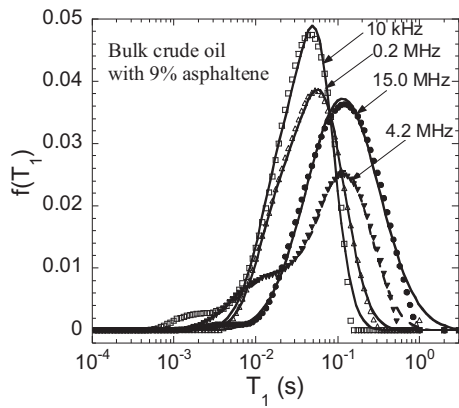


Fig. 3. 1D T_1 distributions of crude oil with 9% asphaltene measured at different frequencies labeled on the figure. The continuous lines represent the best fits obtained with a bimodal log-normal distributions.

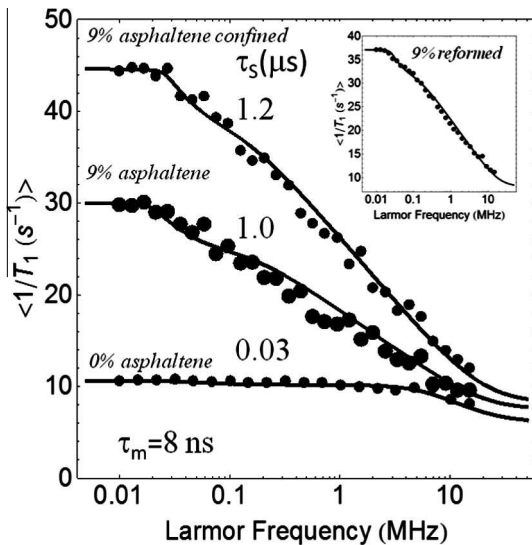


Fig. 4. The measured logarithmic average proton spin-lattice relaxation rate constants $\langle 1/T_1(s^{-1}) \rangle$ as a function of the proton Larmor frequency for the different crude oil samples labeled in the figure. The continuous lines are the best fits obtained with Eq. (1) and the model of Section 4.

$$\begin{aligned} \langle 1/T_{1,\text{oil}}(\omega_I) \rangle &= 1/T_{1,\text{bulk}} + \frac{\pi}{30\langle \delta_{\text{oil}}^3 \rangle} \sigma_S \rho_{\text{oil}} S_{p,\text{NMR}} (\gamma_I \gamma_S \hbar)^2 S(S+1) \\ &\times \tau_m \left[3 \ln \left(\frac{1 + \omega_I^2 \tau_m^2}{(\tau_m/\tau_s)^2 + \omega_I^2 \tau_m^2} \right) + 7 \ln \left(\frac{1 + \omega_S^2 \tau_m^2}{(\tau_m/\tau_s)^2 + \omega_S^2 \tau_m^2} \right) \right] \end{aligned} \quad (1)$$

This expression is valid when the Larmor frequency $\omega_I/2\pi$ is larger than the dipolar frequency $\omega_d/2\pi \approx 25$ kHz. Here $\rho_{\text{oil}} = 0.85$ g/cm³ is the density of the crude oil, $\langle \delta_{\text{oil}} \rangle = 0.655$ nm is the average hydrocarbon molecular size at the principal mode of the $1/T_1$ distribution. The gyromagnetic ratio of the electron, γ_S , is much larger than that of the proton, γ_I ($\gamma_S = 658.21\gamma_I$) and the angular electronic Larmor frequency $\omega_S = 658.21\omega_I$. $1/T_{1,\text{bulk}}$ is the frequency independent relaxation rate due to bulk dynamics of hydrocarbons in between macroaggregates. $S_{p,\text{NMR}} = S_p F$ is an NMR-based specific surface area of the asphaltene nanoaggregates. When $\omega_I < \omega_d$ the cross-relaxation becomes very efficient and is only limited by the transfer of dipolar energy (spin diffusion). The observed plateau for NMRD profiles of proton oil liquid below ω_d is thus characteristic of the quasi-rigid lattice limit of the solid proton in the nanoaggregates. Then Eq. (1) simplifies to a constant value $\approx \langle 1/T_{1,\text{oil}}(\omega_I = \omega_d) \rangle$ [8].

This analysis thus probes the 2D diffusion correlation time $\tau_m \sim 8$ ns and the time of residence τ_s ($\gg \tau_m$) for the hydrocarbons transiently present at the surface of the asphaltene nanoaggregates, whose values are indicated in Fig. 4. For bulk sample with 9% asphaltene, the value found, $\tau_s = 1$ μ s, can give an average radius, $r_{2D} \approx [4D_{\text{surf}}\tau_s]^{1/2}$ explored by the 2D diffusion of hydrocarbons at proximity of the surface of the asphaltene nanoaggregates. Here D_{surf} represents the surface diffusion coefficient that is certainly lower than the bulk diffusion coefficient $D_{\text{bulk}} = k_B T \tau_s / (3\pi \eta \langle \delta_{\text{oil}} \rangle)$. In order to find a value of $r_{2D} \approx 3.9$ nm in good agreement with the average size of asphaltene nanoaggregates found from SAXS and SANS experiments [4], we need to have $D_{\text{surf}}/D_{\text{bulk}} \approx 1/3$ as shown in the DOSY experiments. Such a reduction factor takes into account the mutual effects of the shapes of hydrocarbon chains and the potential interaction with the surface. For bulk sample with 0% asphaltene, the asphaltene macroaggregates disappear and even the nanoaggregates become very rare. The fast value found for $\tau_s = 30$ ns explains the quasi frequency independence of the NMRD profile (Fig. 4). Eq. (1) gives results equivalent to the usual fast hydrocarbon reorientational intramolecular relaxation process for all the hydrocarbons. For crude oil with asphaltene confined in sandstone rock, the NMRD profile looks quite similar to that of the bulk except for the enhancement of the absolute value of the profile. Last, the signal to noise ratio of the reformed sample (inset of Fig. 4) is increased due to the

chemical preparation and the comparison with our theoretical model is even improved.

5. Conclusion

We have presented a multiscale NMR method for estimating the complex structure and multi-dynamics of proton species in bulk and confined crude oils with and without asphaltene. The 2D DOSY spectroscopy favored an interpretation of two populations of hydrocarbon chains moving in different environments. The detailed analysis of the distributions of longitudinal relaxation time, T_1 , measured at variable magnetic fields by the nuclear magnetic relaxation dispersion technique (NM RD) confirms the interpretation of DOSY spectra. The remarkable features of the logarithmic average $\langle 1/T_1 \rangle$ for bulk and confined crude oils with and without asphaltene have been interpreted in terms of an original model

of different processes of intermittent surface dynamics of proton species at proximity of the surface of asphaltene nanoaggregates and bulk dynamics in between the clusters of these nanoaggregates.

References

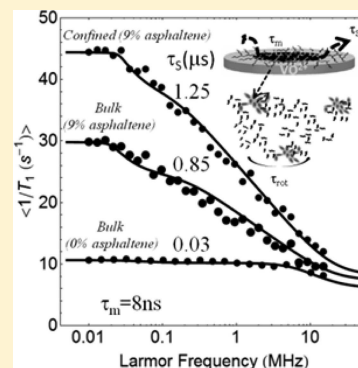
- [1] R.L. Grob, E.F. Barry, Modern Practice of Gas Chromatography, 4th ed., Wiley Intersciences, 2004.
- [2] A.G. Marshall, Int. J. Mass Spectrom. 200 (2000) 331–356.
- [3] O.C. Mullins, E.Y. Sheu, A. Hammami, A.G. Marshall (Eds.), Asphaltene, Heavy Oils and Petroleomics, Springer, New York, 2007.
- [4] J. Eyssautier, P. Levitz, D. Espinat, J. Jestin, J. Gummel, I. Grillo, L. Barré, J. Phys. Chem. B 115 (2011) 6827–6837.
- [5] K.F. Morris, C.S. Johnson, J. Am. Chem. Soc. 114 (1992) 3139–3141.
- [6] R. Kimmich, E. Anoardo, Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc. 44 (2004) 157–320.
- [7] L. Zielinski, M. Hürlimann, Energy Fuels 2 (2011) 5090–5099.
- [8] F. Barberon, J.-P. Korb, D. Petit, V. Morin, Phys. Rev. Lett. 90 (2003) 116103–116104.

Probing Structure and Dynamics of Bulk and Confined Crude Oils by Multiscale NMR Spectroscopy, Diffusometry, and Relaxometry

Jean-Pierre Korb,* Alain Louis-Joseph, and Lyès Benamsili

Physique de la Matière Condensée, Ecole Polytechnique-CNRS, 91128 Palaiseau, France

ABSTRACT: We propose using a set of noninvasive multiscale NMR techniques for probing the structure and dynamics of bulk and confined crude oils with and without asphaltene. High-field 1D ^1H and ^{13}C NMR spectroscopies evidence the proton species and the amount of asphaltene and give an average chain length for the hydrocarbon aliphatic chains. Two-dimensional ^1H diffusion-ordered NMR spectroscopy (DOSY) spectra allow us to identify two populations of hydrocarbons characterized by two distributions of translational diffusion coefficients in the presence of asphaltene and a single one without asphaltene. A detailed analysis of the distributions of longitudinal, T_1 , relaxation times measured at different magnetic fields is proposed in terms of highly skewed bimodal (or monomodal) log-normal distributions, confirming the two environments in the presence of asphaltene and a single one without asphaltene. We show that these distributions are similar to the gas and gel permeation chromatography distributions, thus showing a connection of the hydrocarbon dynamics with their chain lengths. The remarkable observed features of the nuclear magnetic relaxation dispersion (NMRD) profiles of $\langle 1/T_1 \rangle$ for bulk and confined crude oils with and without asphaltene are interpreted with an original relaxation model of intermittent surface dynamics of proton species at the proximity of asphaltene nanoaggregates and bulk dynamics in between clusters of these nanoaggregates. This allows us to probe the 2D translational diffusion correlation time and the time of residence of hydrocarbons in the proximity of the asphaltene nanoaggregates. Provided that the diffusion of the hydrocarbons close to the asphaltene nanoaggregates is three times smaller than the bulk diffusion, as the DOSY experiments show, this time of residence gives an average radius of exploration for the 2D hydrocarbon diffusion, $r_{2D} \approx 3.9$ nm, of the same order of magnitude as the aggregate sizes found by J. Eyssautier with SAXS and SANS in asphaltene solutions and by O. C. Mullins with the observation of gravitational gradients of asphaltenes in oilfield reservoirs.



I. INTRODUCTION

Crude oils are among the most complex existing natural fluids. They contain several thousands of chemical species including hydrocarbons that come with a large range of structures and molecular sizes. Several analytical techniques are usually required for the analysis of their complex chemical structures such as chromatography¹ and mass spectroscopy.² However, standard gas chromatography (GC) is limited to molecules with fewer than 30 carbons, while gel permeation chromatography (GPC) extends the analysis of much larger carbon chain lengths. Mass spectroscopy is an invasive technique that suffers from the difficulty of ionizing all of the different classes of molecules. This makes the quantitative analysis difficult. Another difficulty comes from the presence of asphaltene molecules that are responsible for plugging the pores of reservoirs and catalytic networks.³ These polar molecules represent a solubility class defined as the *n*-alkane insoluble and toluene-soluble fraction of petroleum. They are composed of a high degree of polynuclear aromatic rings that have alkyl side chains and incorporate heteroatoms (such as O, N, and S). The tendency of asphaltenes to self-aggregate distinguishes them from other oil constituents. For instance, asphaltene aggregation is the cause of complex effects occurring in oil viscosity, adsorption at solid surfaces, precipitation, fluid rheology, and emulsion stability. Recent X-ray (SAXS) and

neutron (SANS) small-angle scattering studies⁴ in asphaltene solutions have shown that asphaltenes form discoidal nanoaggregates of total radius 3.2 nm with 30% polydispersity and a height of 6.7 Å and a radius of gyration ~ 7 nm for the macroaggregates. J. Eyssautier has also shown that the SAXS spectra are comparable for asphaltene diluted in maltenes, and the radii of gyration of the macro aggregates become smaller around 4 nm and decrease at high temperature.⁵ However, the size of the asphaltene macroaggregates can vary depending on the type of oil and asphaltenes and method used to measure them. For instance, O. C. Mullins has recently shown that the radius of such macroaggregates was found to be 2.6 nm for oils in reservoirs.⁶ Several attempts were made to study the structure of crude oils by high-field NMR spectroscopy.^{7–10} However, the complete assignments of the different peaks become quite impossible for such a complex fluid. Low-field 1D and 2D NMR relaxometry and diffusometry were successfully used for studying the molecular dynamics of petroleum fluids.^{11–13} These methods are even very useful in logging applications.¹⁴ Nuclear magnetic relaxation dispersion (NMRD) studies of spin–lattice relaxation time T_1 at variable

Received: December 4, 2012

Revised: March 18, 2013

Published: May 20, 2013



magnetic fields¹⁵ offer a variety of opportunities for characterizing the molecular dynamics of water and oils in confined environments such as calibrated glass beads,¹⁶ granular packings,^{17,18} and petroleum rocks.¹⁹ This technique has recently probed the reality of asphaltene aggregation in crude oils.²⁰ However, a quantitative analysis of the NMRD dispersion profiles in the presence or absence of asphaltene has still not been proposed.

Here we propose multiscale 1D and 2D NMR spectroscopy, diffusometry, and relaxometry for probing the structure and dynamics of bulk and confined crude oils with and without asphaltene. High-field 1D ¹H and ¹³C NMR spectra evidence the proton species, give an average chain length for the hydrocarbon aliphatic chains, and confirm the amount of asphaltene. The comparison of ¹H diffusion ordered spectroscopy (DOSY) spectra,^{21,22} with and without asphaltene, allows us to identify two populations of hydrocarbons characterized by two distributions of translational diffusion coefficients. Standard GC and GPC report a highly skewed distribution of moles of hydrocarbon chain lengths that we fit by a probability density function (pdf) built as a bimodal log-normal distribution. We show that the shapes of the distribution of longitudinal relaxation times, T_1 , at low magnetic fields obtained by an inverse Laplace transform method (ILT)^{23,24} on bulk crude oil with asphaltene, at low fields, are similar to the GC and GPC distributions. This shows that the molecular dynamics of the hydrocarbon chains, sensed by the T_1 measurements, is correlated to the chain lengths. However, our primary measurement for probing the proton species dynamics is the magnetic field dependence or relaxation dispersion of the proton spin–lattice relaxation rate constant $1/T_1$ (NMRD¹⁵). We propose a detailed analysis of the distribution of longitudinal relaxation time, T_1 , measured at variable magnetic fields, confirming the bimodal log-normal distribution in the presence of asphaltene and a monomodal log-normal distribution in the absence of asphaltene. The remarkable features of the NMRD profiles of $1/T_1$ for bulk and confined crude oils, with and without asphaltene, support an original interpretation in terms of coupled solid/liquid relaxation and surface diffusion in the proximity of asphaltene nanoaggregates, within clusters of such nanoaggregates (macroaggregates) and in between these macroaggregates. This allows probing the 2D translational diffusion correlation time as well as the time of residence of the hydrocarbons at the proximity of asphaltene nanoaggregates. Provided that the diffusion of the hydrocarbons close to the surface of asphaltene nanoaggregates is three times less than the bulk diffusion, as the DOSY experiments show, this time of residence measured at 25 °C, gives an average radius of 2D diffusion exploration $r_{2D} \approx 3.9$ nm of the same order of magnitude of the sizes of asphaltene aggregates previously found by SAXS and SANS in asphaltene solutions⁴ and with the cluster sizes recently obtained, at higher temperatures, by the observations of gravitational gradients of asphaltenes in oilfield reservoirs.⁶

II. EXPERIMENTAL SECTION AND DATA TREATMENT

1. Materials. The crude oil used in this study was supplied by Total (EP, France). All of the samples were exposed to the air, so they lost their volatile components. In consequence, they were all in stable configurations. The standard petroleum industry protocol was used for analyzing the studied crude oil. The SARA analysis reveals a composition of saturates 40.3% (wt), aromatics 44.0% (wt), resins 6.7% (wt), and asphaltenes

9.0% (wt), respectively. Four different kinds of samples were prepared.

Sample 1: This is a bulk crude oil where the analysis reveals 9% (weight) of asphaltene, a viscosity $\eta = 25$ cP, and a density $\rho_{oil} = 0.85$ g/cm³ at 25 °C.

Sample 2: This is a bulk sample prepared with the usual microdistillation to remove the weak fraction of oil. The distillation residue is precipitated in *n*-pentane. The latter is evaporated away to retrieve the remaining crude oil without asphaltene. The final evaporation of *n*-pentane under nitrogen flux, after filtration of asphaltenes, has been controlled by successive weights up to stabilization of the mass of maltenes. The GC analysis of the desasphaltene residue, after this evaporation under nitrogen flux and the different operations, evidences that the residual *n*-pentane represents <1% (wt) of the distilled desasphalted residue. Because of the low quantity obtained for sample 2, it has not been possible to evaluate its viscosity. However, the measurement of $1/T_1 \propto \eta$, at high frequency, shows clearly that its viscosity is lower than the one of sample 1.

Sample 3: This is the same crude oil as that used in sample 1 but confined within the pores of a well-characterized sandstone rock. The average porosity and permeability are 22.75% and 2.5D, respectively. The rock contains <5% of clays, 0.13% of iron (Fe), and a few ppm of Mn. X-ray μ CT shows that there is a homogeneous pore size distribution centered on 25 μ m.²⁵

Sample 4: This is a reformed bulk sample prepared by a recombination of oil from the non-deasphalted residue of sample 1 (reference) after the first step of microdistillation and adding the initial non-deasphalted distillate of sample 1.

The different samples were placed in 10 or 5 mm sealed NMR tubes and measured at atmospheric pressure and controlled room temperature.

2. 1D and 2D NMR Spectroscopy. **1D ¹H NMR Spectrum.** The 1D ¹H NMR spectrum of crude oil with 9% asphaltene (sample 1) performed on a Bruker Avance II 300 micro bay with a probe ¹H with Z gradient coil is shown in Figure 1a. A small amount of perdeuterated toluene solvent has been added to lock the spectrometer for field stability and homogeneity. The small single peak at 2.2 and doublet at 7.3 ppm are unambiguously due to the few protonated toluenes. We have measured the 1D ¹H NMR spectrum without adding the toluene and observed the weak and large peaks of other aromatic protons. The spectral features between 0.5 and 1.9 ppm come from the aliphatic protons. We report in the inset of Figure 1a a zoom on the aliphatic part of the spectrum with the relative ratio of intensities of the CH₂ groups relatively to the ones of CH₃ at 0.9 ppm. This ratio is proportional to the relative number of protons, giving indications on the length of hydrocarbon chains present here. If one does not consider the small and broad peak present between 1.12 and 1.17 ppm, then one finds a ratio of 2.07 (inset of Figure 1a) that could be assigned to octane (C₈H₁₈) of size 0.655 nm in linear configuration. Moreover, one notes in this aliphatic range two doublets due to J couplings of 9 and 12 Hz for the CH₃ and CH₂ groups, respectively. These doublets are indicative of indirect spin–spin couplings of CH₃ or CH₂ protons with a close CH proton via bonding electrons. A possible example could be due to isooctane molecule. We compare in Figure 1b the ¹H NMR spectra of bulk crude oil with (sample 1) and without (sample 2) asphaltene and found a ratio ~ 0.097 of intensities between the small peak around (1.12 to 1.17 ppm) and the sum of the other two well-resolved aliphatic peaks.

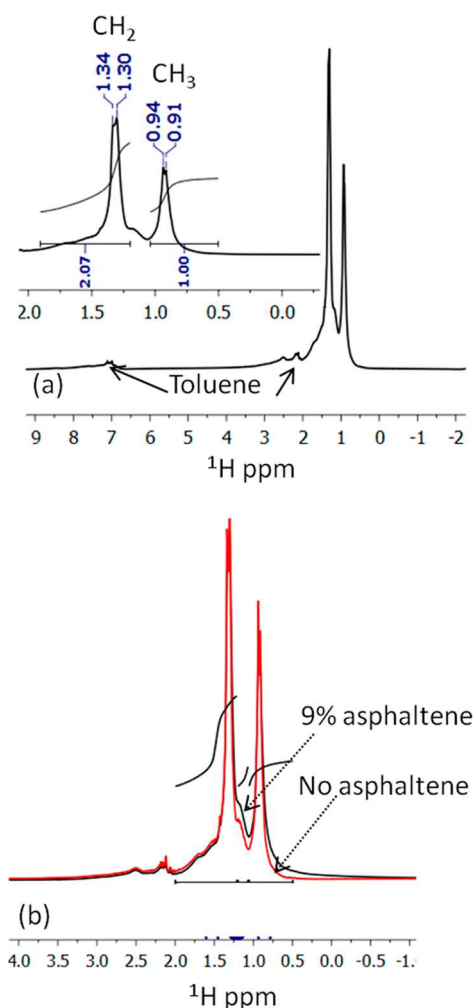


Figure 1. (a) ^1H NMR spectrum at 300 MHz of crude oil with 9% asphaltene. A small amount of deuterated toluene d_8 has been added to facilitate the assignments. CH_3 and CH_2 peaks are clearly assigned at 0.9 and 1.3 ppm, respectively. A ratio of 2.07 from the integration of CH_2 peaks is shown relatively to the CH_3 peaks at 0.9 ppm. A zoom of the aliphatic range is shown in the inset, where one clearly sees the J-coupling doublets of 12 and 9 Hz for the CH_2 and CH_3 peaks. (b) Comparison of the NMR spectrum at 300 MHz of crude oil with and without asphaltene.

Such a ratio almost corresponds to the amount of 9% of asphaltene found from chemical analysis. The main difference of the two spectra displayed in Figure 1b consists of the narrowing of the two main aliphatic peaks and the net decrease in the small peak around 1.17 ppm. Such a narrowing could be due to the quasi-absence of asphaltene macro- and nano-aggregates, thus enhancing the rotational dynamics of the hydrocarbons.

$1\text{D }^{13}\text{C}$ NMR Spectrum. ^{13}C NMR spectrum is divided into two main domains: aliphatic (5–60 ppm) and aromatic (100–160 ppm) carbons. Previous ^{13}C NMR spectra have been done for measuring the relative amount of nonprotonated and protonated carbon in the aromatic region of the spectrum where the asphaltene is supposed to stand.²⁶ Here we are interested only in evidencing a significative difference between the amount of all ^{13}C in crude oil with and without asphaltene. For that purpose, we perform on a Bruker Avance 600 NMR spectrometer the $1\text{D }^{13}\text{C}$ NMR spectrum of crude oil with 9% asphaltene (sample 1) using a spectral width of 160 ppm

(Figure 2a). Similarly, we show in Figure 2b the $1\text{D }^{13}\text{C}$ NMR spectrum of crude oil without asphaltene (sample 2). One

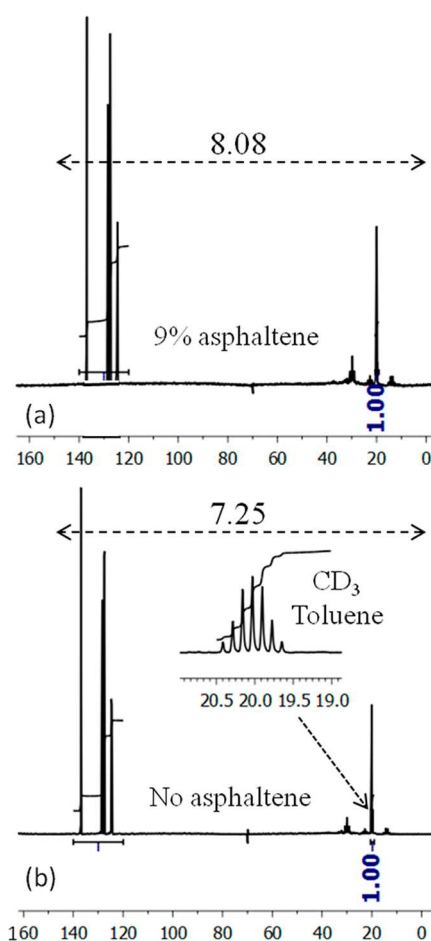


Figure 2. ^{13}C NMR spectrum of crude oil at 600 MHz with 9% asphaltene (a) and 0% asphaltene (b). In the inset, we show the septuplet, around 20 ppm, due to the coupling of the ^{13}C with the three methyl deuterons. In both Figures, the intensities of total carbons are indicated relatively to the ones of the septuplet.

notes in both cases a septuplet (inset of Figure 2b), around 20 ppm, corresponding to the coupling to the methyl group of the perdeuterated toluene. The comparison of intensities of all ^{13}C on both spectra relative to the intensity 1 of the septuplet shows an increase of 11.4% on sample 1 relative to sample 2. This percentage is in the same range as those (9%) found by a chemical analysis.

3. Standard Gas Chromatography and Gel Permeation Chromatography. The standard GC is very well suited to analyze low viscosity oils (here 25 cP) that contain only negligible quantity of large molecules. We show in Figure 3 GC data of sample 1 reporting the percentage of moles of hydrocarbons up to molecules with 30 carbons in either linear or isomeric configurations. The GPC data are also plotted in Figure 3 for extending the range of chain lengths up to C300. In that case, Figure 3 includes the contribution of asphaltenes. To clarify the Figure, we have omitted the data between C75 and C300, representing only 1.37%. The observed highly skewed distribution of carbon number or chain length is typical of a log-normal distribution. However, a pdf built as a bimodal log-normal distribution is needed to fit the data of Figure 3:

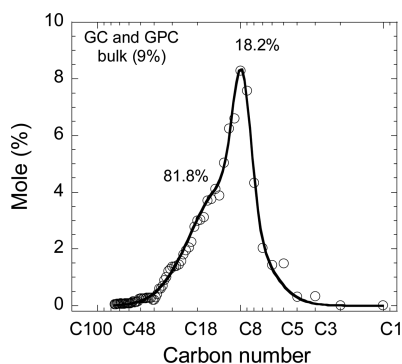


Figure 3. Standard gas chromatography (GC) of the bulk crude oil (9% asphaltene) reporting the percentage of moles of hydrocarbons up to molecules with 30 carbon atoms in either linear or isomeric forms. The gel permeation chromatography (GPC) data are also plotted for including the contribution of asphaltenes. The omitted data on the Figure between C75 and C300 represents only 1.37%. The continuous line is the best fit obtained with a superposition of two log-normal distributions (eq 1) whose parameters are described in Table 1.

$$f(x) = \sum_{i=1}^2 \frac{C_i}{x\sigma_i\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(\ln x - \mu_i)^2}{2\sigma_i^2}\right], \quad x > 0 \quad (1)$$

where C_i , μ_i , and σ_i are the dimensionless weighting concentration, the mean, and the standard deviation, respectively. The pdf $f(x)$ is normalized such as: $\int_{\min(x)}^{\max(x)} f(x) dx = C_1 + C_2$. The parameters extracted from the best fits of the data obtained with eq 1 are given in Table 1. We also give in

Table 1. Parameters Extracted from Equation 1 of the GC and GPC Data Shown in Figure 3a

parameters	GC and GPC data	mode i
C_1	18.2%	
σ_1	0.15	corresponds to C_8
μ_1	2.30	
C_2	81.8%	
σ_2	0.52	corresponds to C_{16}
μ_2	2.86	

Table 1 the i th mode defined as $e^{\mu_i - \sigma_i^2}$, which corresponds to the variable x (here the carbon number) of global maximum of each individual pdf. We find that the first one has a mode corresponding to (C_7 , C_8) and represents 18.2% (in mole %) of the hydrocarbons. The second one has a mode corresponding to (C_{16}) and represents 81.8% (in mol %) of the hydrocarbons.

4. 2D DOSY ^1H NMR. DOSY is a 2D NMR method that correlates the translational diffusion coefficient, D , with a resolved ^1H spectrum. The method is well-documented^{21,22} and allows chemical resolution and identification of mobility of the different constituents in a mixture. The data shown in Figure 4a–c have been obtained on a Bruker Avance 300 MHz with a 5 mm DUL probe equipped with a Z gradient coil of 53.5 G/cm. We used the improved diffusion-ordered 2D sequence using stimulated echoes, longitudinal eddy current delay, and bipolar pulsed field gradients. The measurement involves the acquisition of a series of 64 FID echoes by varying the bipolar gradient strength in 64 steps from 2 to 95% of maximum intensity. Diffusion delay and recycle time between each acquisition are set to 20 ms and 5 s, respectively. The size of the data is 16k points in the acquisition dimension. For the

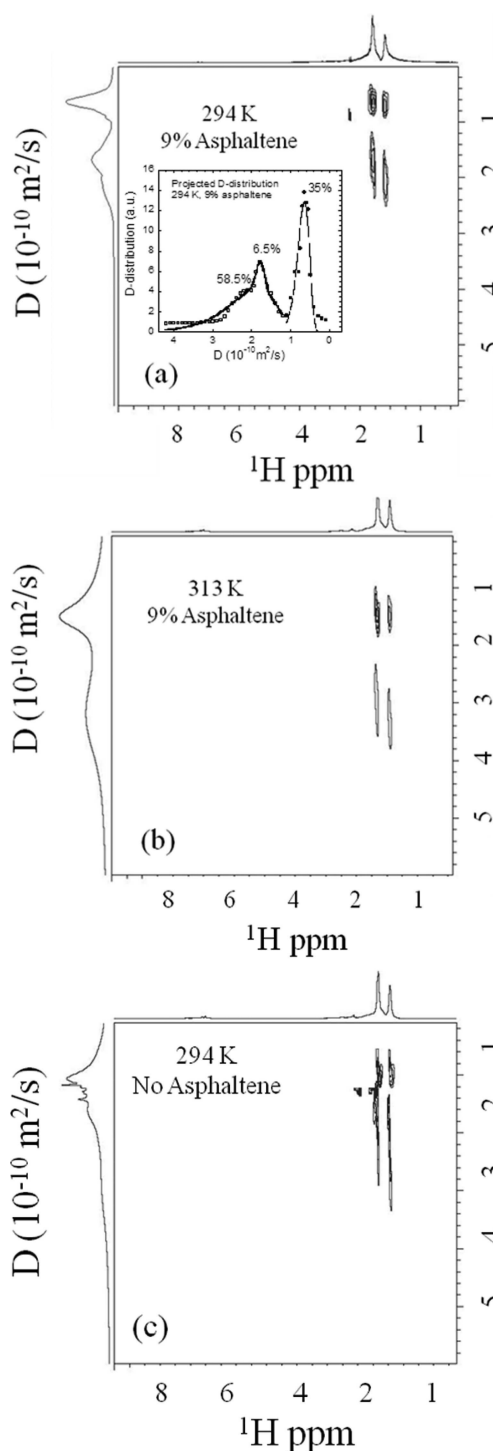


Figure 4. Two-dimensional DOSY NMR spectrum that correlates the ^1H NMR spectrum at 300 MHz and the distributions of translational diffusion coefficients obtained through a pulsed field gradient spin echo method with bipolar pulsed gradients. Results obtained on sample 1 at 294 (a) and 313 K (b) and at 294 K for sample 2 (c). We show in the inset of panel a the log-normal analysis of the projected D distribution whose parameters are described in Table 2.

processing software, we used the Topspin software of Bruker. Even though diffusion measurements are recorded as 2D data, they are basically a set of 1D spectrum with 16k*64 complex data. The processing starts by a classical Fourier transform in the acquisition domain, with zero filling of $\text{SI}(\text{F2}) = 16\text{k}$ and

SI(F1) = 1k and phase corrections in the F2 dimension. To obtain the DOSY spectrum, we fit all of the columns of the F2 transformed spectrum independently using a multiexponential Levenberg–Marquardt algorithm. The horizontal axis represents chemical shifts in ppm, and the vertical axis (linear scale) represents the diffusion coefficients in units of $10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$.

We show DOSY results on sample 1 at two temperatures in Figure 4a,b and the corresponding DOSY spectrum on sample 2 at room temperature in Figure 4c. We have displayed on the same scale and intensity the DOSY experiments with (Figure 4a,b) and without (Figure 4c) asphaltene. The projections of the ^1H spectrum and the distribution of the translational diffusion coefficients D are also shown in these Figures. We only observe DOSY peaks on the ^1H aliphatic range. No diffusion coefficients are measured for aromatic protons close to 7 ppm. In the case of asphaltene solutions, this latter observation was in favor of the continental model of asphaltenes, where aromatic cores are highly substituted.^{9,10}

In the presence of asphaltene, this experiment allows us to identify two populations of hydrocarbons characterized by distributions of translational diffusion coefficients for CH_2 and CH_3 groups separated by a factor 2.64 and 3.0, respectively (Figure 4a). This shows that both groups, which are more or less constraints, belong to the same hydrocarbon aliphatic chain. Because of the large variety of hydrocarbons present in crude oil, one observes at 294 K two well-separated distributions of translational diffusion coefficients of intensities 35 and 65% centered on $(0.65 \text{ and } 1.9) \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, respectively (Figure 4a). One observes a shift of the two distributions to higher values of D ($(1.5 \text{ and } 3.1) \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$) when increasing the temperature to 313 K. This is expected for an activated dynamical process. The structure of the spectrum at the higher temperature, even with broader distributions, is basically preserved, which rules out any local disentanglement of some local crystallization.

In the absence of asphaltene, the separation factor is reduced to 1.25 for CH_2 and 1.5 for CH_3 DOSY peaks. This distribution merging, as seen on the projection along the D axis (Figure 4c), thus evidences a single population. It seems that the slowest diffusion distribution almost disappears or at least merges to the fast one.

On the basis of the connection previously observed between diffusion and GC distributions in crude oils,¹³ we will analyze the projected diffusion distributions of Figure 4a. We show in the inset of Figure 4a the best fits obtained with eq 1 either with a monomodal log-normal or a bimodal log-normal distribution of the two projected distributions of the translational diffusion coefficients D . The parameters extracted from this fit are given in Table 2. We also give in Table 2 the values of the modes corresponding to the variable D of global

maximum of each individual pdf. For the low diffusion peak representing 35% of the hydrocarbons, we find a unique pdf with a mode at $D = 0.63 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$. For the higher diffusion peak, we find a bimodal pdf whose first mode stands at $D = 1.77 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, representing 6.5% of the hydrocarbons. The second mode stands at $D = 1.85 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, representing 58.5% of the hydrocarbons.

On a diffusion delay of $\Delta = 20 \text{ ms}$ and with the diffusion coefficient found by these DOSY experiments, the translational diffusion is sufficiently fast for visiting all of the macroaggregates because the length of diffusion $l_D = (6D\Delta)^{1/2} \approx 5 \mu\text{m}$ is much larger than the average distance, $\sim 50 \text{ nm}$, between two macroaggregates for an average concentration of 9% of asphaltene. The general shapes and the percentages of the modes of these projected diffusion distributions are in good agreement with the chain lengths distributions found from GC and GPC (Figure 3). So, all of the features displayed in Figure 4a could be consistent with two populations of hydrocarbons characterized by two distributions of diffusion coefficients. The slowest diffusion distribution could be due to a small proportion of small hydrocarbons interacting with the asphaltene nanoaggregates. The fastest diffusion distribution could be due to a larger proportion of hydrocarbons moving in between the asphaltene macroaggregates.

5. Nuclear Magnetic Relaxation Dispersion. Basically, proton NMR relaxation is a stimulated (nonspontaneous) phenomenon driven by the coupling of the proton spins to the magnetic noise induced by molecular motions (translation, rotation, exchange, etc.). Varying the magnetic field changes the proton angular Larmor frequency ω_I and thus allows us to explore the time scales of the magnetic fluctuations (noise) to which the longitudinal nuclear spin relaxation $1/T_1$ is sensitive. For diffusive liquids, NMRD also gives a rich source of dynamical information over a large range of length and time scales, from localized and fast motions at large frequency to delocalized and slow motions at low frequency. Furthermore, the magnetic-field dependence of the spin–lattice relaxation rate, $1/T_1$, provides a good test of the theories that relate the measurement to the microdynamical behavior of the fluid. This is potentially true in complex fluid such as crude oil, where the effect of reduced dimensionality may force more frequent reencounters of proton-spin bearing hydrocarbons either with paramagnetic species or with proton-surface groups on asphaltene nanoaggregates. These reencounters alter the correlation functions that directly govern the relaxation equation. Another important aspect here is the effect of the large distribution of chain lengths that will be at the origin of a large distribution of relaxation times.

We perform proton NMRD on a fast-field cycling spectrometer from Stelar s.r.l., Mede, Italy. All samples were introduced into sealed 10 mm-diameter standard NMR tubes. In the prepolarized mode (PP), the proton nuclear magnetization originally at thermal equilibrium is oriented toward the external steady polarized magnetic field (typically 0.5T) to achieve the initial value: M_z^{pol} (20 MHz). The external field is then instantaneously decreased (in $\sim 3 \text{ ms}$) to an evolution magnetic field chosen in the range from 0.25 mT to 0.5 T in which the longitudinal magnetization $M_z(\tau)$ relaxes to achieve the equilibrium value $M_z^{\text{eq}}(\omega_I)$ in the chosen angular frequency ω_I ; then, the magnetic field is fixed to 0.25T in which a classical free induced longitudinal magnetization decay measurement is then achieved by applying a $\pi/2$ pulse. Such a fast field cycling sequence is very well-documented.¹⁵ The temperature was fixed

Table 2. Parameters Extracted from Equation 1 of the Projected DOSY Data Shown in Figure 4a

parameters	peak at low D	mode $e^{\mu_1 - \sigma_1^2}$ at low D ($10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$)	peak at high D	mode $e^{\mu_2 - \sigma_2^2}$ at high D ($10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$)
C_1	5.03 (35%)		0.74 (6.5%)	
σ_1	0.24	0.632	0.059	1.77
μ_1	−0.4		0.57	
C_2			6.76 (58.5%)	
σ_2			0.33	1.85
μ_2			0.72	

at 298 K. The experiment was repeated over a large range of proton Larmor frequencies $\omega_I/2\pi$ (10 kHz to 15 MHz) to obtain the complete dispersion profile of the longitudinal spin–lattice relaxation rate $R_1(\omega_I) = 1/T_1(\omega_I)$. The non-polarized mode (NP) is applied when the frequency is larger than 8 MHz. Here the longitudinal magnetization progressively reaches the equilibrium value. As multiple environments are sampled, the longitudinal magnetization evolves nonexponentially in either PP or NP modes according to the following integral equations:

$$M_z^{\text{PP}}(\omega_I, \tau) = M_z^{\text{eq}}(\omega_I) + [M_z^{\text{pol}}(15 \text{ MHz}) - M_z^{\text{eq}}(\omega_I)] \int f(T_1) e^{-\tau/T_1} dT_1 + \varepsilon(\tau), \text{ for } \nu_I < 8 \text{ MHz}$$

$$M_z^{\text{NP}}(\omega_I, \tau) = M_z^{\text{eq}}(\omega_I) [1 - \int f(T_1) e^{-\tau/T_1} dT_1] + \varepsilon(\tau), \text{ for } \nu_I \geq 8 \text{ MHz}$$

(2a,b)

In eq 2a,b, $f(T_1)$ represents the distribution of spin–lattice relaxation times that will be found by using our own inversed Laplace transform method (ILT) and $\varepsilon(t)$ represents the random noise.

T_1 Distribution Obtained at Variable Larmor Frequencies. We show in Figure 5a–d some examples of the large distributions $f(T_1)$ found for bulk sample 1 at four different Larmor frequencies. Although the observed distribution reveals the distribution of hydrocarbons, we need two pdfs for fitting the data. The continuous lines in Figure 5a–d represent the best fits obtained with eq 1 with the extracted parameters given in Table 3. We also give in Table 3 the modes that correspond to the variable T_1 of global maximum of both individual pdfs. For instance, at 10 kHz, the first pdf has a mode $T_{1,\text{mode-1}}$ (10 kHz) = 63.0 ms representing 21.0% of the hydrocarbons, while the second pdf has a mode $T_{1,\text{mode-2}}$ (10 kHz) = 33.8 ms representing 79.0% of the hydrocarbons. These percentages are quite similar to the ones obtained from GC and GPC data (Figure 3). This proves that the hydrocarbon dynamics are correlated with the chain lengths. When increasing the Larmor frequency to 0.94 and 4.25 MHz, the modes of the first pdf increase progressively to 119.5 and 125.0 ms, with a proportion also increasing progressively to 43.4 and 89.9%, respectively. The modes of the second pdf decrease progressively to 49.4 and 17.7 ms, with a proportion decreasing also progressively to 56.6 and 10.1%, respectively. At 15 MHz, a fit is even achieved with a single log-normal distribution with a single mode at 113.0 ms. We have repeated the same procedure for 30 Larmor frequencies logarithmically equally spaced between 10 kHz and 15 MHz, and the results generalize the bimodal pdf distributions shown in Figure 5 that evolve significantly with the frequency. So, at low frequency the proportion of the second mode (C_2), at short T_1 , dominates in comparison with the first mode (C_1) for large T_1 . When the frequency increases, the situation changes progressively. The proportion of the first mode (C_1) increases, while the one of the second mode (C_2) decreases up to a point where a single mono-log-normal pdf can fit the data at large frequency. So there are two relaxation processes in the presence of asphaltene in sample 1.

To elucidate more precisely the origin of these two relaxation processes, we compare the effect of asphaltenes on the distributions $f(T_1)$ of sample 1 and sample 2 at 10 kHz (Figure 6a) and 15 MHz (Figure 6b). Similarly, we compare the effect of the confinement on the distributions $f(T_1)$ of

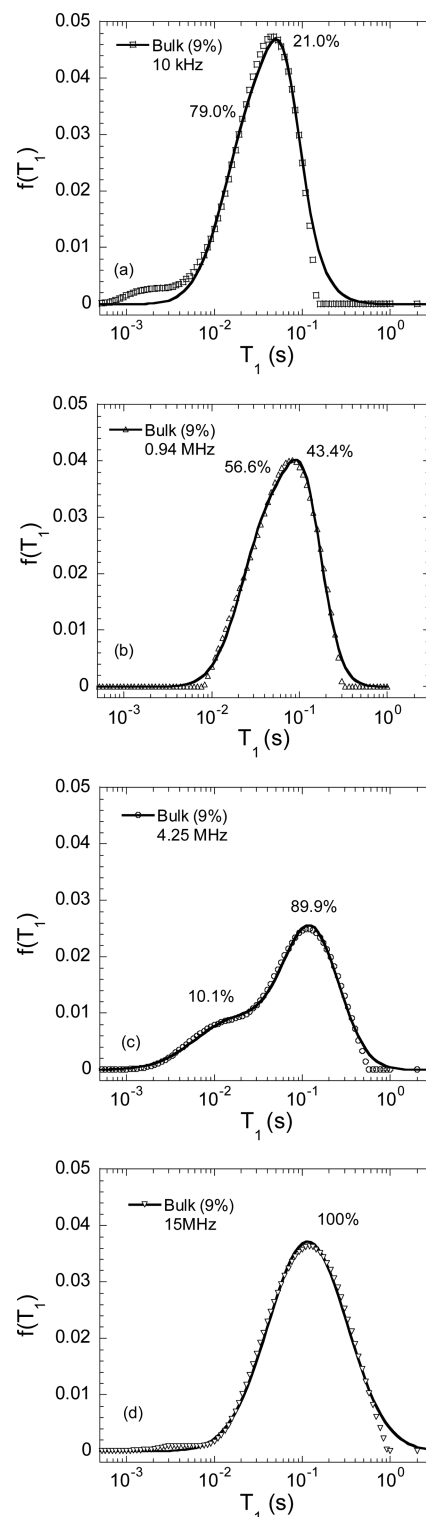


Figure 5. One-dimensional T_1 distributions obtained by ILT of the longitudinal magnetization decays of sample 1 measured at different frequencies labeled in the Figure. The continuous lines are the best fits obtained with a superposition of two log-normal distributions for 10 kHz (a), 0.94 MHz (b), and 4.25 MHz (c) and a single log-normal distribution for 15 MHz (d), respectively, whose parameters are described in Table 3.

sample 1 and sample 3 at 10 kHz (Figure 6c) and 15 MHz (Figure 6d). All of these Figures are plotted on similar axes to facilitate the comparisons. Basically, there are neither significant

Table 3. Parameters Extracted from Equation 1 of the Bulk 9% T_1 Data Shown in Figure 5

parameters	T_1 at 10 kHz	mode (ms) 10 kHz	T_1 at 0.94 MHz	mode (ms) 0.94 MHz	T_1 at 4.25 MHz	mode (ms) 4.25 MHz	T_1 at 15 MHz	mode (ms) 15 MHz
C_1	0.00105 (21.0%)		0.00314 (43.4%)		0.0071 (89.9%)		0.0185 (100%)	
σ_1	0.409	63.0	0.463	119.5	0.73	125.0	1.03	113.0
μ_1	-2.60		-1.91		-1.55		-1.12	
C_2	0.00395 (79.0%)		0.0041 (56.6%)		0.00076 (10.1%)			
σ_2	0.853	33.8	0.78	49.4	1.08	17.7		
μ_2	-2.66		-2.40		-2.87			

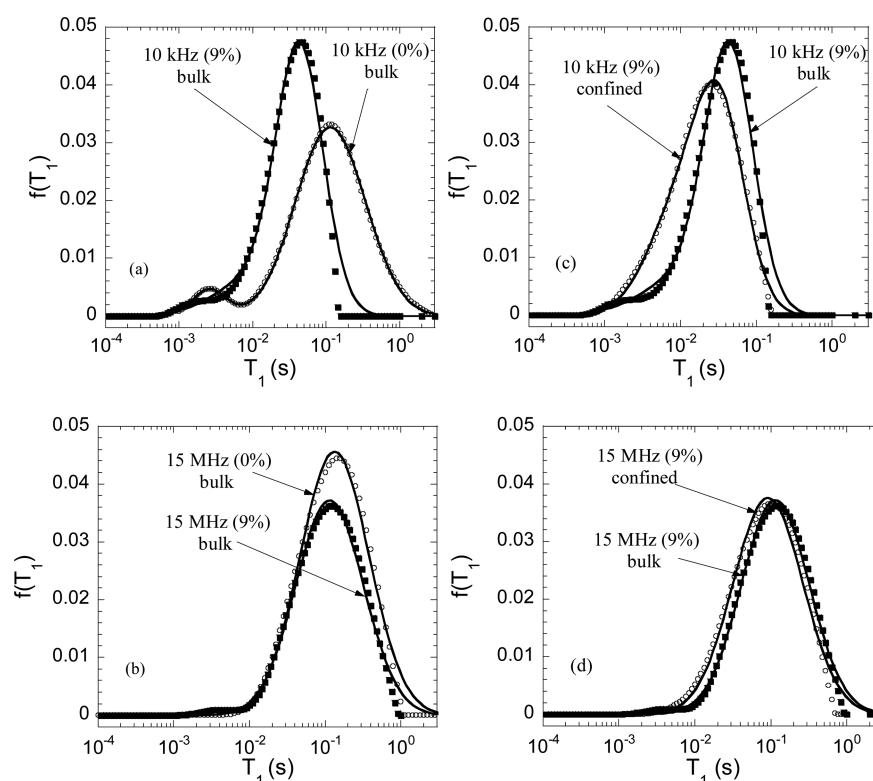


Figure 6. Comparisons of the 1D T_1 distributions obtained by ILT of the longitudinal magnetization decays of crude oil measured under different conditions (frequency, asphaltene percentage, bulk, and confinement in rocks). All data are reported on the same range of T_1 values to facilitate the comparison. (a) 10 kHz for 0 and 9% asphaltene. (b) 15 MHz for 0 and 9% asphaltene. (c) 10 kHz for 9% asphaltene in bulk and in confinement. (d) 15 MHz for 9% asphaltene in bulk and in confinement. The continuous lines are the best fits obtained with a superposition of either two or one log-normal distributions whose parameters are reported in Table 4.

Table 4. Parameters from Equation 1 of the T_1 Data Shown in Figure 6a–d

parameters	T_1 at 10 kHz bulk 0%	mode (ms) 10 kHz bulk 0%	T_1 at 15 MHz bulk 0%	mode (ms) 15 MHz bulk 0%	T_1 at 10 kHz confined 9%	mode (ms) 10 kHz confined 9%	T_1 at 15 MHz confined 9%	mode (ms) 15 MHz confined 9%
C_1	0.023 (99.9%)		0.028 (100%)		0.025 (96.4%)		0.016 (100%)	
σ_1	1.09	116.0	1.05	132.0	0.74	35.0	1.06	90.4
μ_1	-0.97		-0.92		-2.81		-1.28	
C_2	$5.7 \times 10^{-5} \leq 0.1\%$				0.00094 (3.6%)			
σ_2	0.86	1.6			1.02	11.1		
μ_2	-5.69				-3.46			

asphaltene nor confinement effects at 15 MHz (Figure 6b,d). At 15 MHz, the distributions $f(T_1)$ of samples 1, 2, and 3 have been fitted with a single log-normal pdf centered around an average mode $T_1 \approx 112$ ms (Table 4). This confirms some previous results of Zielinski et al. on other crude oils without asphaltene.²⁰ The quantitative comparisons on the values of the proportions of the two modes in the T_1 distributions at low

frequency (Figure 6a,c and Table 4) are now quite similar to the ones found from GC, GPC, and DOSY distributions as well as the previous ones found from GC and T_2 in other crude oils.¹³

All of the observations and fits described above and displayed in Figures 5 and 6 are compatible with a superposition of intramolecular and intermolecular contributions in the

longitudinal relaxation rates within this complex fluid. The intramolecular contribution that does not depend on frequency is representative of a fast reorientational relaxation process of individual hydrocarbons in bulk. The intermolecular contribution that depends on the Larmor frequency is mediated by the slow translational diffusion of the hydrocarbon protons in proximity of the paramagnetic species embedded within asphaltene nanoaggregates.

NMRD Profiles of $\langle 1/T_1 \rangle$. We show in Figure 7 the measured logarithmic average proton spin–lattice relaxation

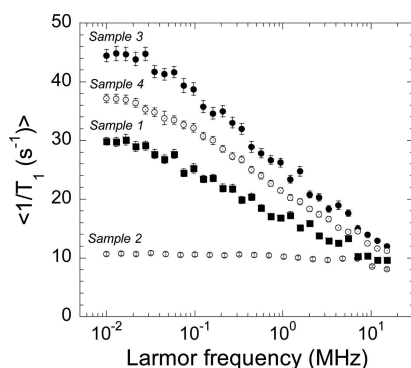


Figure 7. Measured logarithmic average proton spin–lattice relaxation rate constants $\langle 1/T_1 \rangle$ (s^{-1}) as a function of the magnetic field plotted as the proton Larmor frequency for crude oil for samples 1–4.

rate constants $\langle 1/T_1 \rangle$ (s^{-1}) as a function of the magnetic field plotted as the proton Larmor frequency for crude oil with samples 1–3 and sample 4 (reformed sample). We remind that the log-mean average $\langle 1/T_1 \rangle$ (s^{-1}) is defined as:

$$\langle 1/T_1(\omega_l) \rangle = \exp\left(-\sum_{i=1}^n f_i \ln T_{1,i}(\omega_l)\right) \quad (3)$$

where f_i is the i th value of the discretized $f(T_1)$ distribution at angular frequency ω_l . Of course there are other possibilities to define an average on these highly skewed $f(T_1)$ distributions. For instance, the median or the mode described above. Because of the extracted parameters values given in Table 3 and the noise level of the experiments there are no large differences between all of these different averages. The observed NMRD profiles shown in Figure 7 exhibit very different behaviors: from highly dispersed behaviors for samples 1, 3, and 4 (with asphaltene) to almost no frequency dependence for sample 2 (without asphaltene). One also notes a plateau for these NMRD profiles below 25 kHz. We repeat a large number of times the experiments to check the reality of these plateau. These striking different behaviors have been recently observed for other crude oils,²⁰ but a complete interpretation has not been proposed so far. One of the main issues of this study is thus to propose an interpretation of these NMRD profiles on the basis of an original theoretical model described below.

III. THEORY AND DISCUSSION OF NMRD DATA IN BULK AND CONFINED CRUDE OILS IN PRESENCE OF ASPHALTENE

We first aim at interpreting theoretically the NMRD experiments of the log-mean average $\langle 1/T_1(\omega_l) \rangle$ of Figure 7 for bulk crude oil with asphaltene (sample 1). For each frequency, the log-mean values of $\langle 1/T_1(\omega_l) \rangle$ stay very close to the ones obtained for the mode of the dominant log-normal distribution.

We saw in Figure 3 that the dominant carbon number for the hydrocarbons corresponds to octane C_8 . This means a chain length $\delta_{\text{oil}} \approx 0.655$ nm. Although we have observed highly skewed distributions $f(T_1)$ (Figures 5 and 6), the NMRD profiles $\langle 1/T_1(\omega_l) \rangle$ follow the frequency dependence of a $T_1(\omega_l)$ value close to the maximum of the distribution $f(T_1(\omega_l))$, which means that we can restrict our theoretical approach to a given hydrocarbon of average size δ_{oil} for the interpretation of the data of Figure 7.

1. Model. For samples 1, 3, and 4, the quasi-logarithmic behavior of the ^1H NMRD data at low frequency (Figure 7) strongly suggests the hypothesis of a reduced dimensionality,¹⁶ maintaining at long time (low frequency) the pairwise dipolar correlation between the moving proton-spin bearing hydrocarbons and some immobile paramagnetic species uniformly distributed within aromatic parts of oblate asphaltene nanoaggregates. Usually, in crude oils, these paramagnetic species are embedded in metal-porphyrine (MP) compounds or correspond to stable radicals. Recent combined liquid chromatography profiles coupled to a mass spectrometer with an ICP detector technique were used for evidencing the trapping of MP by asphaltene aggregates.²⁷ In particular, extensive overlapping with sulfur profiles was observed for a part of vanadium and all nickel profiles on significant time scales, thus suggesting that these MP compounds are interlocked with the polar parts of asphaltene aggregates in solution.²⁷ Even if the concentration of vanadium could be very low, the localization of this paramagnetic species trapped in MP within the abundant asphaltene nanoaggregates (here 9 wt %) could drastically enhance their local concentration at the origin of the heteronuclear nuclear magnetic relaxation NMRD profile.

In the presence of asphaltene, the dispersion of the NMRD at low field also requires a very slow rotational motion of the macroaggregates constituted by several oblate nanoaggregates. Otherwise, the rotation averages out all of the heteronuclear dipole–dipole interactions, and the dispersion disappears. In fact, the radius of ~ 7.2 nm found by recent SAXS and SANS studies for such macroaggregates on asphaltene–toluene mixtures⁴ fulfills such a slow rotational assumption. However, the size of the macroaggregates can vary depending on the type of oil and asphaltenes and method used to measure them. For instance, the radius of such macroaggregates was found to be 2.6 nm for oils in reservoirs.⁶ One can estimate the rotational correlation time τ_{rot} for such a macroaggregate of hydrodynamic radius r_H with the Stokes–Einstein relation: $\tau_{\text{rot}} = 4\pi r_H^3 \eta / (3k_B T)$. This gives at 25 °C: $\tau_{\text{rot}} = 11.1$ and 0.60 μs for $r_H = 7.2$ and 2.6 nm, respectively. Moreover, because of the fractal shape of the asphaltene macroaggregates,^{4,5,28} the value of τ_{rot} could even increase, which facilitates our hypothesis. We will see in Section III.3 that the 2D translational correlation time τ_m in the proximity of the asphaltene nanoaggregates will be on the order of $\tau_m \approx 8$ ns, which is much shorter than τ_{rot} , thus justifying our hypothesis.

The schematic diagram of Figure 8 could describe the transient local geometry and anisotropic dynamics that are sufficient to account for the quasi-2D features implied by the observed bilogarithmic magnetic field dependence of $\langle 1/T_1(\omega_l) \rangle$. Moreover, with the high asphaltene concentration 9% (wt) of sample 1, clusters of several asphaltene nanoaggregates exist (Figure 8), thus creating some voids or cavities, allowing a drastic enhancement of the local concentrations of MP and paramagnetic species as well. This enhances in consequence the

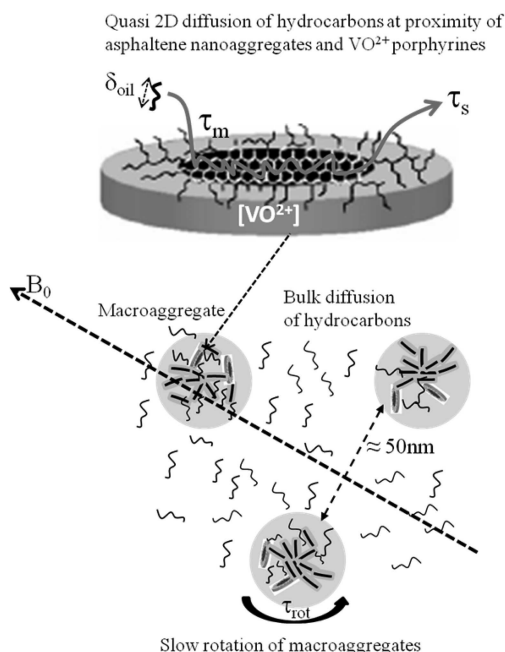


Figure 8. Schematic diagram describing the relaxation model used to fit the NMRD profile of crude oil with asphaltene. The shapes and sizes of asphaltene nanoaggregates and macroaggregates are inspired from ref 4. The dashed lines displayed on top describe the 2D translational diffusion of hydrocarbons at the surface of asphaltene nanoaggregates. The curved arrow (bottom) describes the slow rotational dynamics of asphaltene macroaggregates. The two populations of hydrocarbons transiently moving in the proximity of the surface of oblate nanoaggregates in the macroaggregates and in the bulk are also reported in the Figure.

probability of reencounters between proton hydrocarbons and paramagnetic species, not necessarily in first neighbor, for maintaining the pairwise dipolar correlations for a much longer time and thus causing the dispersion of NMRD at low frequency. The fractal character of these macroaggregates, evidenced by conductivity²⁸ and SAXS⁴ measurements, favors the presence of such cavities. The plateau observed in the 2D NMR $D-T_2$ spin correlation spectra of samples 1 and 3, for long T_2 , gives another evidence that hydrocarbons with small chains can transiently wet the asphaltene nanoaggregates.²⁹

Consider proton spins $I = 1/2$ belonging to hydrocarbon chain of average size, δ_{oil} , in a given crude oil fluid of uniform density ρ_{oil} that diffuse in the proximity of the asphaltene nanoaggregates and macroaggregates in the presence of a constant magnetic field, B_0 (Figure 8). We also consider the presence of a very small quantity of fixed paramagnetic species of spins, S , uniformly distributed within the polar parts of these nanoaggregates with a surface density σ_s . On the basis of all of the previous results described above, we consider two hydrocarbon populations. The first and dominant population is represented by the bulk hydrocarbons that stay in between the macroaggregates (Figure 8). Recent SAXS and SANS studies have shown that these macroaggregates stick up to 10 to 12 asphaltene molecules in a fractal network.⁴ The second and small population is represented by the hydrocarbons transiently present within the asphaltene macroaggregates. The anisotropical translational dynamics of these hydrocarbons is highly influenced by the presence of these nanoaggregates. For sure, in the absence of asphaltene (sample 2), only the first population remains. Because the magnetic moment of the paramagnetic

species is large ($\gamma_S = 658.21\gamma_I$), there is no ambiguity about the relaxation mechanism for the diffusing proton spins, I , which is the intermolecular dipolar relaxation process induced by fixed spins, S , and modulated by the translational diffusion of the mobile spins, I , in close proximity to these surfaces.

2. Relaxation Equations. In the following, we present a self-contained outline of the basic hypothesis and equations of the model needed for interpreting the NMRD data. Apart from the specificities of the crude oils studied, most of the details of the relaxation equations can be found elsewhere.¹⁶

(i) Basically, when considering the nuclear relaxation of a proton-liquid diffusing in the proximity of a solid surface, there are coupled relaxation equations for the solid and liquid magnetizations. The return to equilibrium of either solid or liquid proton spin magnetization is thus a bilinear combination of exponentials with the rate constants for slow ($R_{1,\text{slow}}$) and fast ($R_{1,\text{fast}}$) components given by:³⁰

$$R_{1,\text{slow/fast}} = \frac{1}{2} \left\{ 1/T_{1,s} + 1/T_{1,\text{oil}} + k(1 + 1/F) \right. \\ \left. \mp \left[(1/T_{1,s} - 1/T_{1,\text{oil}} - k(1 - 1/F))^2 + 4k^2/F \right]^{1/2} \right\} \quad (4)$$

Here $1/T_{1,s}$ and $1/T_{1,\text{oil}}(\omega_I)$ are the spin-lattice relaxation rate constants associated with solid protons attached to the asphaltene nanoaggregates and oil-protons, respectively. k is the dipolar cross-relaxation rate from the oil protons to the solid proton species in the vicinity of the surface of asphaltene nanoaggregates, and F is the ratio of the solid-proton magnetization to the liquid-proton magnetization at equilibrium: $F = m_s^{\text{eq}}/m_w^{\text{eq}} \ll 1$.

(ii) In most applications of field cycling experiments, the rapidly decaying component R_{fast} of the biexponential decay is not detected because of instrumental limitations, and the slowly decaying component R_{slow} dominates the observations. Moreover, for the surface liquid, the intermolecular dipole-dipole interaction couples the oil spin relaxation to that of the solid (asphaltene) and the magnetic field dependence of the immobilized solid spin system. From a theoretical point of view, the system reaches a long correlation time limit typical of the rigid-lattice limit $1/\omega_d \approx 6.4 \mu\text{s}$ when the Larmor frequency is lower than the dipolar frequency $\omega_d/2\pi \approx 25 \text{ kHz}$ and for $k \ll 1/T_{1,s}$, $1/T_{1,\text{oil}}$, $|1/T_{1,\text{oil}} - 1/T_{1,s}|$, and $F \ll 1$. The cross-relaxation becomes very efficient ($k/F \gg k$) and is only limited by the transfer of dipolar energy (spin diffusion): $R_{\text{slow}}(\omega_I < \omega_d) \approx 1/T_{1,s} + k/F$, where one has by continuity $1/T_{1,s} \approx 1/T_{1,\text{oil}}(\omega_I = \omega_d)$. The observed plateau below ω_d is thus characteristic of the quasi-rigid lattice limit of the solid proton in the nanoaggregates. The absolute value of such a plateau is thus indicative of the specific surface area at the solid-liquid interface. The molecular exchange between the surface and bulk liquid phases is sufficiently fast compared with their respective individual proton relaxation times that a single $1/T_{1,\text{oil}}(\omega_I)$ exists given by a linear combination of a bulk and a surface contributions:¹⁶

$$\frac{1}{T_{1,\text{oil}}(\omega_I)} = \frac{1}{T_{1,\text{bulk}}} + \frac{N_s}{N} \frac{1}{T_{1,\text{surf}}(\omega_I)} \quad (5)$$

In eq 5, N_s/N represents the ratio of the number N_s of oil molecules transiently present in the proximity of the solid surface of asphaltene nanoaggregates over the total number, N , of exchangeable oil molecules in the sample. One can express such a ratio as $N_s/N = \delta_{\text{oil}} \rho_{\text{oil}} S_{p,\text{NMR}}$, where $S_{p,\text{NMR}} = S_p F$ is an NMR-based specific surface area³¹ of the asphaltene nano-

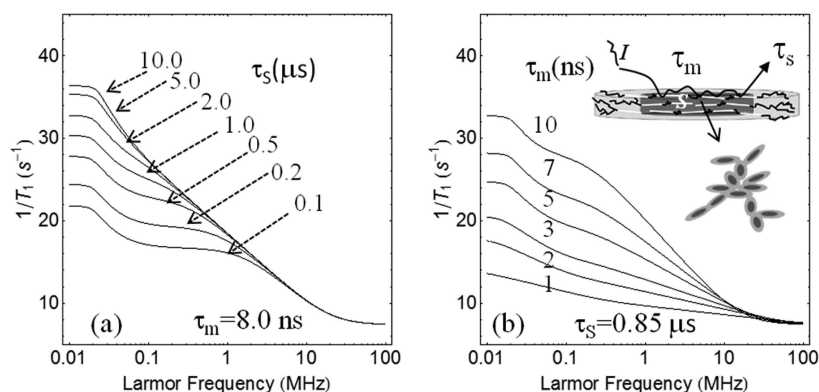


Figure 9. (a) Typical examples of theoretical NMRD calculated with eqs 4 and 6 using typical values corresponding to sample 1: $\delta_{\text{oil}} = 0.655$ nm, $R_{1,\text{bulk}} = 7.2$ s $^{-1}$, $S_{p,\text{NMR}} = 8.6$ m 2 /g, $\tau_m = 8$ ns, and increasing values of the surface correlation time of residence τ_s from 0.1 to 10 μ s. (b) Theoretical NMRD data calculated with eqs 4 and 6 when $\tau_s = 0.85$ μ s and increasing values of the 2D translational surface correlation time τ_m from 1 to 10 ns. The inset shows a schematic diagram, inspired by ref 4, of the quasi-2D diffusion relaxation model of hydrocarbon protons (I) in the proximity of the paramagnetic (S) species embedded within the aromatic part of the asphaltene nanoaggregate. The macroaggregate is also schematically represented as an ensemble of several nanoaggregates.

aggregates that appears to be directly proportional to $F \ll 1$ and the real specific surface area S_p of the asphaltene nanoaggregates.

(iii) The spin–lattice relaxation rate $1/T_{1,\text{oil}}(\omega_I)$ for the confined proton–liquid has a bilogarithmic frequency dependence^{16,31} that comes unambiguously from the 2D diffusion of the oil molecules in the proximity of asphaltene nanoaggregate surface modulating the dipole–dipole interaction between the proton species and the paramagnetic species fixed within the polar part of the asphaltene nanoaggregates. The presence of heteroatoms like sulfur and nitrogen with lone pairs of electrons can induce van der Waals interactions that can polarize the hydrocarbon chains in the proximity of the polar and aromatic part of the asphaltene nanoaggregates. This weak and dispersive interaction can create a surface layer of hydrocarbons in the proximity of the oblate asphaltene nanoaggregates that could explain the lateral diffusion of hydrocarbons. This layer also favors the stabilization of crude oil asphaltenes in apolar alkanes solvents.^{32,33} On the contrary, in the frequency range studied, the spin–lattice relaxation rate for the solid protons $1/T_{1,s}$ does not depend on the frequency,³¹ and the bulk relaxation rate $1/T_{1,\text{bulk}}$ is frequency-independent.³⁴

Taking all of these considerations into account, we find that the following theoretical analytical expression of $1/T_{1,\text{oil}}$ when substituted in eq 5 allows us to reproduce all of the observed frequency features:

$$\begin{aligned} 1/T_{1,\text{oil}}(\omega_I > \omega_d) = & 1/T_{1,\text{bulk}} + \frac{\pi}{30\delta_{\text{oil}}^3} \sigma_p \rho_{\text{oil}} S_{p,\text{NMR}} (\gamma_I \gamma_S \hbar)^2 \\ & S(S+1) \times \tau_m \left[3 \ln \left(\frac{1 + \omega_I^2 \tau_m^2}{(\tau_m/\tau_s)^2 + \omega_I^2 \tau_m^2} \right) + 7 \right. \\ & \left. \ln \left(\frac{1 + \omega_s^2 \tau_m^2}{(\tau_m/\tau_s)^2 + \omega_s^2 \tau_m^2} \right) \right] \end{aligned} \quad (6)$$

Here σ_s is the surface density of paramagnetic impurities within the nanoaggregates. ρ_{oil} is the density of the crude oil, and δ_{oil} is the average hydrocarbon molecular size at the peak of the distribution. The electronic spin, S , depends on the nature of the paramagnetic species and can be identified by electronic spin resonance (ESR) spectrum. Because the gyromagnetic

ratio of the electron, γ_s , is much larger than that of the proton, γ_I ($\gamma_s = 658.21\gamma_I$), the electronic Larmor frequency is also much larger than the nuclear one $\omega_s = 658.21\omega_I$. Also, in eq 6, τ_m is the correlation time characterizing the 2D diffusion of the proton species in the proximity of surfaces of the asphaltene nanoaggregates. We also introduce the effects of the finite time of residence $\tau_s \gg \tau_m$ for the mobile proton species in the proximity of surfaces of nanoaggregates by an exponential cutoff in the time dependence of the pair correlations between the mobile proton and the immobile paramagnetic species. The relaxation rate in the bulk phase, $1/T_{1,\text{bulk}}$, is caused by the superposition of fast molecular reorientations and translations and is independent of frequency in the low-field range studied.³⁴ Last, substituting eq 6 into eq 5 gives the theoretical expression that we can compare with the experiments in Figure 7.

We have displayed in Figure 9a the theoretical NMRD profiles, $1/T_1(\omega_I) = R_{1,\text{slow}}(\omega_I)$, calculated with eqs 4 and 6 using typical values corresponding to crude oil with 9% asphaltene: $\delta_{\text{oil}} = 0.655$ nm, $R_{1,\text{bulk}} = 7.2$ s $^{-1}$, $S_{p,\text{NMR}} = 8.6$ m 2 /g, $F = 0.1$, $k = 0.1$, $\tau_m = 8$ ns, and increasing values of the surface correlation time of residence τ_s from 0.1 to 10 μ s. We show in Figure 9b the corresponding theoretical NMRD profiles, $1/T_1(\omega_I) = R_{1,\text{slow}}(\omega_I)$, calculated with eqs 4 and 6 using the same parameters as in Figure 9a but with fixed values of $\tau_s = 0.85$ μ s and increasing values of the 2D translational surface correlation time τ_m from 1 to 10 ns. These theoretical NMRD profiles (Figure 9) thus evidence very different effects of these two correlation times that allow an easy determination from the experimental data.

3. Results and Comparison with Theory. The comparison of the magnetic field dependencies of the log-average proton spin–lattice relaxation rates $\langle 1/T_1(\omega_I) \rangle$ for samples 1–4 with the relaxation eqs 4 and 6 is reported in Figure 10.

For sample 1 (with 9% asphaltene), we used the following parameters. The oil density is measured as $\rho_{\text{oil}} = 0.85$ g/cm 3 at 25 $^{\circ}$ C. The average size of hydrocarbon chain corresponding to the main peak of the distribution $f(T_1)$ is chosen as $\delta_{\text{oil}} = 0.655$ nm. We measured $1/T_{1,\text{bulk}} = 7.2$ s $^{-1}$ at large frequency. In eq 6, $S_{p,\text{NMR}} = S_p F \approx 8.6$ m 2 /g is an NMR-based specific surface area of the asphaltene nanoaggregates that appears to be directly

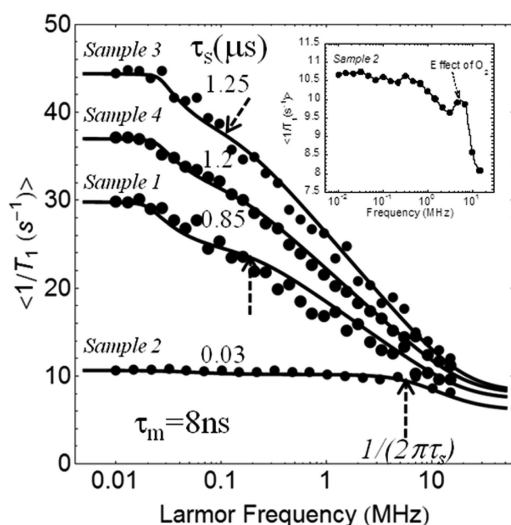


Figure 10. Measured logarithmic average proton spin–lattice relaxation rate constants $\langle 1/T_1 \rangle$ (s^{-1}) as a function of the magnetic field plotted as the proton Larmor frequency for samples 1–4. The continuous lines are the best fits obtained with eqs 4 and 6 and the model described in the text. The three arrows represent the respective values of $1/(2\pi\tau_s)$. The inset shows a zoom of the NMRD data of sample 2 evidencing the small peak around 10 MHz due to the presence of paramagnetic oxygen or trapped ions.

proportional to $F = 0.1$. Considering the nature and quantity of paramagnetic species, previous ESR spectra have evidenced different paramagnetic species such as VO^{2+} and stable free radicals in crude oils with asphaltene.³⁵ The nature of the paramagnetic VO^{2+} species can be potentially identified by the hyperfine interaction between the electron spin $S = 1/2$ delocalized in the aromatic π orbital and the nucleus of V^{51} ($I = 7/2$). Organic free radicals are also present in the fraction of oils, but their nature is not very well-known due to the multiplicity of molecular structures that causes the unresolved ESR single line.³⁶ We restrict our calculation to the case of highly diluted paramagnetic species where the average distance between two S spins on the surface, $1/\sqrt{\sigma_s} \approx 2.55$ nm, stays on the order of the average radius of the nanoaggregates. This assumption gives a paramagnetic species density conform to the quantitative measurements.³⁷ In eq 4, the dipolar cross-relaxation rate, $k \approx 0.1$, is chosen such that the cross-relaxation becomes very efficient ($k/F \gg k$) when the angular Larmor frequency becomes smaller than the dipolar frequency $\omega_d/2\pi \approx 25$ kHz. This could explain the crossover to the plateau observed at low frequency in Figure 10. Finally, we varied the correlation times and found $\tau_m = 8$ ns and $\tau_s = 0.85$ μs characterizing the 2D diffusion of the proton species in the proximity of the surface of the asphaltene nanoaggregates and the finite time of residence $\tau_s \gg \tau_m$, respectively. We note by a dashed arrow in Figure 10 the frequency, $1/(2\pi\tau_s) = 0.19$ MHz, that is inversely proportional to the time of residence of hydrocarbons on the asphaltene surfaces. The position of such a frequency corresponds exactly to the frequency of transition between the profiles coming from the electronic (ω_s) and nuclear (ω_l) parts of the spectral densities of eq 6.

One can define an average distance $r_{2D} \approx [4D_{\text{surf}}\tau_s]^{1/2}$ explored by the diffusion of hydrocarbons in the proximity of the surface of the oblate asphaltene nanoaggregates on a time τ_s ($\gg \tau_m$), where D_{surf} is the translational diffusion coefficient of hydrocarbons in the proximity of the asphaltene surfaces. At the

molecular level, we have a similar relation, $\delta_{\text{oil}} \approx [4D_{\text{mol}}\tau_m]^{1/2}$, where D_{mol} is the molecular translational diffusion coefficient given by the Stokes–Einstein relation. From these two relations, one has: $r_{2D}/\delta_{\text{oil}} \approx [D_{\text{surf}}\tau_s/(D_{\text{mol}}\tau_m)]^{1/2}$. From the above NMRD analysis of sample 1 one finds $\tau_s/\tau_m \approx 106$, so $r_{2D}/\delta_{\text{oil}} \approx 10.3[D_{\text{surf}}/D_{\text{mol}}]^{1/2}$. Now, we have evidenced from the DOSY experiment in the presence of asphaltene and on a different time and length scales two populations of hydrocarbons characterized by diffusion coefficients that differ by a factor of three. The first population interacts with the asphaltene interface, and the second is free to diffuse in between the macroaggregates. Provided that the dynamics is scale invariant, one can thus conserve the relation $D_{\text{surf}}/D_{\text{mol}} \approx 1/3$ on the NMRD time and length scales. This reduces the distance explored by the diffusion of hydrocarbons to $r_{2D} \approx 3.9$ nm. Although NMR relaxation is not spatially resolved, the extraction of a time cutoff (τ_s) in the observed NMRD profiles, for which the dipolar correlation between I and S spins disappears, introduces a length scale r_{2D} that makes sense. Moreover, this distance is on the same order as the one, 3.2 nm, found from SAXS and SANS measurements of average size of asphaltene nanoaggregates in asphaltene solutions.⁴ This value of r_{2D} is also not very far from the one ~ 2.6 nm recently obtained, at higher temperatures for the asphaltene cluster sizes by observing the gravitational gradients of asphaltenes in oilfield reservoirs.⁶

For sample 2 (with 0% asphaltene), the situation is much more simple. The asphaltene macroaggregates disappear, and even the nanoaggregates become very rare. Moreover, we show in Section II.5 and Tables 3 and 4 that one can fit the distribution $f(T_1)$ by a single log-normal distribution that is independent of the Larmor frequency. The NMRD profile shown in Figure 10 has almost no frequency dependence with exception of the typical high-frequency tail and the typical bump (see the inset of Figure 10) induced by the nuclear paramagnetic relaxation due to dissolved paramagnetic oxygen or trapped ions.^{38,39} This typical NMRD effect thus confirms the shortening of the relaxation times observed in light crude oils with long relaxation times.⁴⁰ This general behavior is typical of a fast hydrocarbon reorientational intramolecular relaxation process for all of the hydrocarbons. The continuous line displayed for sample 2 in Figure 10 has been obtained with a different $1/T_{1,\text{bulk}} = 6$ s^{-1} due to the decrease in viscosity, with the same $\tau_m = 8$ ns as sample 1 but with a very short $\tau_s = 30$ ns that reflects the quasi absence of the 2D diffusion. The dashed arrow in Figure 10 is thus shifted to a much higher frequency $1/(2\pi\tau_s) = 5.3$ MHz. In the limit where τ_s is on the same order as, although larger than, τ_m , the frequency dependence of eq 6 almost disappears and our theoretical 2D model tends to the usual 3D ones.

For sample 3 (confined crude oil with 9% asphaltene), the NMRD profile looks similar to the one of sample 1 (Figure 10), except for the enhancement of the absolute value of the profile. We succeeded to renormalize the data of sample 1 to the one of sample 3 by an enhancement of just 63% of the specific surface area and an increase of $\tau_s = 1.25$ μs . The dashed arrow in Figure 10 is thus shifted to a lower frequency $1/(2\pi\tau_s) = 0.13$ MHz, corresponding to the time of residence of hydrocarbons on both the asphaltene and pore surfaces. We explain the significative enhancement of τ_s by the presence of Fe^{3+} paramagnetic species on the rock-pore surface.

For sample 4 (reformed bulk sample), the NMRD profile shown in Figure 10 looks similar to the one of sample 1. The

small difference with results of sample 1 is due to some small losses in the recombination process. The signal-to-noise is even increased due to the homogenization of the chemical preparation. This allows us to evidence much more clearly the presence of a plateau at low field that is predicted by the theory (eqs 4 and 6).

IV. CONCLUSIONS

Multiscale NMR techniques have proven to be useful for estimating the complex structure and multidynamics of proton species in bulk and confined crude oils with and without asphaltene. High-field 1D and 2D NMR spectroscopies have characterized the proton and carbon species of crude oils with and without asphaltene. 2D DOSY spectra have allowed us to identify two populations of hydrocarbons, characterized by two distributions of translational diffusion coefficients in the presence of asphaltene and a single one without asphaltene. A detailed analysis of the distributions of longitudinal relaxation time, T_1 , measured at variable magnetic fields by the NMRD technique is proposed in terms of a bimodal log-normal distribution whose parameters confirm the two environments evidenced by DOSY spectra. The remarkable features of the NMRD profiles of $1/T_1$ for bulk and confined crude oils with and without asphaltene have been interpreted in terms of an original model of different processes of intermittent surface dynamics of proton species in the proximity of the surface of asphaltene nanoaggregates and bulk dynamics in between the clusters of these nanoaggregates. The comparison of our NMRD data with such a theoretical model has allowed us to find the 2D translational diffusion correlation time as well as the time of residence of the hydrocarbons in the proximity of the surface of asphaltene nanoaggregates. Provided that the diffusion of the hydrocarbons close to the asphaltene nanoaggregates is three times smaller than the bulk diffusion, as the DOSY experiments show, this latter time gives an average radius of exploration for the 2D hydrocarbon diffusion, $r_{2D} \approx 3.9$ nm, on the same order of magnitude as the sizes found by J. Eyssautier with SAXS and SANS in asphaltene solutions and by O. C. Mullins at higher temperatures by the observation of gravitational gradients of asphaltenes in oilfield reservoirs.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: jean-pierre.korb@polytechnique.fr. Tel: 33 1 69 33 47 39.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

We acknowledge D. Grebenkov (CNRS, Palaiseau) for his help in the inverse Laplace transform algorithm. Many thanks for H. Zhou (Total, EP) and B. Bouyssiere (CNRS, Pau) for stimulating discussions about the trapping of metallic porphyrins by asphaltene aggregates. We thank J. Eyssautier and P. Levitz for private communications about their SAXS and SANS data. Special thanks to M. Hürlimann (SDR Schlumberger), A. Kurup, A. Valori, and N. Bachman (SDCR, Schlumberger) for stimulating discussions on crude oils. The crude oils were provided by Total (France).

REFERENCES

- (1) Grob, R. L.; Barry, E. F. *Modern Practice of Gas Chromatography*, 4th ed.; Wiley-Interscience: Hoboken, NJ, 2004.
- (2) Marshall, A. G. Milestones in Fourier Transformation Cyclotron Resonance Mass Spectroscopy Technique Development. *Int. J. Mass Spectrom.* **2000**, *200*, 331–356.
- (3) *Asphaltene, Heavy Oils and Petroleomics*; Mullins, O. C., Sheu, E. Y., Hammami, A., Marshall, A. G., Eds.; Springer: New York, 2007.
- (4) Eyssautier, J.; Levitz, P.; Espinat, D.; Jestin, J.; Gummel, J.; Grillo, I.; Barré, L. Insight into Asphaltene Nanoaggregate Structure Inferred by Small Angle Neutron and X-Ray Scattering. *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 6827–6837.
- (5) Eyssautier, J. Caractérisation et Modélisation des Asphaltes en Conditions Réactionnelles d'Hydrotraitement. Ph.D. Thesis, Ecole Polytechnique, Palaiseau, January 2012.
- (6) Mullins, O. C.; Seifert, D. J.; Zuo, J. Y.; Zeybeck, M. Clusters of Asphaltene Nanoaggregates Observed in Oilfield Reservoirs. *Energy Fuels* **2012**, *27*, 1752–1761.
- (7) Silva, R. C.; Seidl, P. R.; Menezes, S. M. C.; Teixeira, M. A. G. ^1H and ^{13}C NMR for Determining Average Molecular Parameters of Asphaltene from Vacuum Residue Distillation. *Ann. Magn. Reson.* **2004**, *3*, 63–67.
- (8) Lisitz, N. V.; Freed, D. E.; Sen, P. N.; Song, Y. Q. Study of Asphaltene Nanoaggregation by Nuclear Magnetic Resonance (NMR). *Energy Fuels* **2009**, *23*, 1189–1193.
- (9) Durand, E.; Clemancey, M.; Lancelin, J. M.; Verstraete, J.; Espinat, D.; Quoineaud, A.-A. Aggregation States of Asphaltenes: Evidence of Two Chemical Behaviors by ^1H Diffusion-Ordered Spectroscopy Nuclear Magnetic Resonance. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 16266–16276.
- (10) Durand, E.; Clemancey, M.; Lancelin, J. M.; Verstraete, J.; Espinat, D.; Quoineaud, A.-A. Effect of Chemical Composition on Asphaltene Aggregation. *Energy Fuels* **2010**, *24*, 1051–1062.
- (11) Hürlimann, M. D.; Venkataraman, L. Quantitative Measurement of Two-Dimensional Distribution Functions of Diffusion and Relaxation in Grossly Inhomogeneous Fields. *J. Magn. Reson.* **2002**, *157*, 31–42.
- (12) Mutina, A. R.; Hürlimann, M. D. Correlation of Transverse and Rotational Diffusion Coefficient: a Probe of Chemical Composition in Hydrocarbon Oils. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 3291–3301.
- (13) Freed, D.; Hürlimann, M. D. One and Two-Dimensional Spin-Correlation of Complex Fluids and the Relation to Fluid Composition. *C. R. Phys.* **2010**, *11*, 181–191.
- (14) Dunn, K. J.; Bergman, D. J.; Latorraca, G. A. Nuclear Magnetic Resonance Petrophysical and Logging Applications. In *Handbook of Geophysical Exploration*; Helbig, K., Tritel, S., Eds.; Pergamon: Amsterdam, 2002; Vol. 32.
- (15) Kimmich, R.; Anardo, E. Field-Cycling NMR Relaxometry. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **2004**, *44*, 257–320.
- (16) Korb, J.-P.; Whaley-Hodges, M.; Bryant, R. G. Translational Diffusion of Liquids at Surfaces of Microporous Materials: Theoretical Analysis of Field-Cycling Magnetic Relaxation Measurements. *Phys. Rev. E* **1997**, *56*, 1934–1944.
- (17) Godefroy, S.; Korb, J.-P.; Fleury, M.; Bryant, R. G. Surface Nuclear Magnetic Relaxation and Dynamics of Water and Oil in Macroporous Media. *Phys. Rev. E* **2001**, *64*, 021605–021612.
- (18) Godefroy, S.; Fleury, M.; Deflandre, Korb, J.-P. Temperature on NMR Surface Relaxation in Rocks for Well Logging Applications. *J. Phys. Chem.* **2002**, *106*, 11183–11190.
- (19) Korb, J.-P.; Freiman, G.; Nicot, B.; Ligneul, P. Dynamical Surface Affinity of Diphasic Liquids as a Probe of Wettability of Multimodal Porous Media. *Phys. Rev. E* **2009**, *80*, 061601–061612.
- (20) Zielinski, L.; Hürlimann, M. D. Nuclear Magnetic Resonance Dispersion of Distributions as a Probe of Aggregation in Crude Oils. *Energy Fuels* **2011**, *2*, 5090–5099.
- (21) Morris, K. F.; Johnson, C. S. Diffusion-Ordered Two-Dimensional Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3139–3141.

- (22) Johnson, C. S. Diffusion Ordered Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy: Principles and Applications. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **1999**, *34*, 203–256.
- (23) Butler, J. P.; Reeds, J. A.; Dawson, S. V. Estimating Solutions of First Kind Integral Equations with Non Negative Constraints and Optimal Smoothing. *SIAM J. Numer. Anal.* **1981**, *18*, 381–397.
- (24) Venkataramanan, L.; Song, Y. Q.; Hürlimann, M. D. Solving Fredholm Integrals of the First Kind with Tensor Structure in 2 and 2.5 Dimensions. *IEEE Trans. Signal Process.* **2002**, *50*, 1017–1026.
- (25) Bondino, I.; Nguyen, R.; Hamon, G.; Ormehaug, P. A.; Skauge, A.; Jouenne, S. In *Tertiary Polymer Flooding in Extra-Heavy Oil: An Investigation Using 1D and 2D Experiments, Core Scale Simulation and Pore-Scale Network Models*, International Symposium of the Society of Core Analysts, Austin, Texas, September 18–21, 2011; pp 1–12.
- (26) Andrews, B. A.; Edwards, J. C.; Pomerantz, A. E.; Mullins, O. C.; Nordlund, D.; Norinaga, K. Comparison of Coal-Derived and Petroleum Asphaltenes by ^{13}C Nuclear Magnetic Resonance, DEPT, and XRS. *Energy Fuels* **2011**, *25*, 3068–3076.
- (27) Acevedo, S.; Guzman, K.; Labrador, H.; Boutssiere, B. Trapping of Metallic Porphyrins by Asphaltene Aggregates: A Size Exclusion Microtomography with High-Resolution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometric Detection Study. *Energy Fuels* **2012**, *26*, 4968–4977.
- (28) Sheu, E. Y. *Structures and Dynamics of Asphaltenes*; Mullins, O. C., Sheu, E. Y., Eds.; Plenum Press: New York, 1998; Chapter IV, pp 115–144.
- (29) Benamsili, L.; Hamon, G.; Korb, J.-P. Probing Individual Saturations of Crude-Oil/Brine/Mud-Filtrate Mixtures Confined in Rocks. In *Proceedings of MRPM11*, Guilford, U.K., September 2012, submitted to *Diffusion Fundamentals*.
- (30) Lester, C.; Bryant, R. G. Water-Proton Nuclear Magnetic Relaxation in Heterogeneous Systems: Hydrated Lysozyme Results. *Magn. Reson. Med.* **1991**, *22*, 143–153.
- (31) Barberon, F.; Korb, J.-P.; Petit, D.; Morin, V.; Bermejo, E. Probing the Surface Area of a Cement-Based Material by Nuclear Magnetic Relaxation Dispersion. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *90*, 1–4.
- (32) Chang, C. L.; Fogler, H. S. Stabilization of Asphaltenes in Aliphatic Solvents using Alkyl Benzene Derived Amphiphiles, Part I. Effect of Chemical Structure of Amphiphiles on Asphaltene Stabilization. *Langmuir* **1994**, *10*, 1749–1757.
- (33) Wang, J.; Buckley, J. S. Asphaltene Stability in Crude Oil and Aromatic Solvents-The Influence of Oil Composition. *Energy Fuels* **2003**, *17*, 1445–1451.
- (34) Abragam, A. *The Principles of Nuclear Magnetism*; Clarendon: Oxford, U.K., 1961.
- (35) Barbosa Guedes, C. L.; Di Mauro, E.; Antunes, V.; Mangrich, A. S. Photochemical Weathering Study of Brazilian Petroleum by EPR Spectroscopy. *Marine Chem.* **2003**, *84*, 105–112.
- (36) Scotti, R.; Montanari, L. *Molecular Structure and Intermolecular Interaction of Asphaltenes by FT-IR, NMR, EPR, Structures and Dynamics of Asphaltenes*; Plenum: New York, 1998; Ch. 3, pp 79–113.
- (37) Loskutova, Y. V.; Yudina, N. V.; Pisareva, S. I. Effect of Magnetic Field on the Paramagnetic, Antioxidant, and Viscosity Characteristics of Some Crude Oils. *Petroleum Chem.* **2008**, *48*, 51–55.
- (38) Solomon, I. Relaxation Processes in a System of Two Spins. *Phys. Rev.* **1955**, *99*, 559–565.
- (39) Bloembergen, N.; Morgan, O. Proton Relaxation Times in Paramagnetic Solutions Effects of Electron Spin Relaxation. *J. Chem. Phys.* **1961**, *34*, 842–850.
- (40) Mutina, A. R.; Hürlimann, M. D. Effect of Oxygen on the NMR Relaxation Properties of Crude Oils. *Appl. Magn. Reson.* **2005**, *29*, 503–513.

Résumé :

Nous avons proposé des techniques de *RMN* à une et deux dimensions pour mesurer quantitativement les saturations et dynamiques de différents mélanges de saumure/huile brute/filtrat de boue confinés dans des roches pétrolières. La plupart de ces techniques peuvent être utilisées dans les puits. Les échantillons de roches ont été caractérisés par les techniques standards de la pétrologie. La résonance paramagnétique électronique (*RPE*) a mis en évidence les sources de relaxation composées d'ions métalliques paramagnétiques de vanadyl (VO^{2+}) et de radicaux libres stables dans des huiles brutes avec et sans asphaltène. La micro-chromatographie en exclusion de tailles couplée à la détection par spectroscopie de masse en haute résolution a démontré le piégeage de ces ions métalliques dans des composés de type « métallo-porphyrine » (*MP*) inclus dans les nanoagrégats d'asphaltène. Ces deux dernières techniques ont montré qu'environ 2/3 des ions VO^{2+} sont inclus dans les parties polaires de l'asphaltène tandis que 1/3 sont libres en solution. L'utilisation jointe des chromatographies en phase gazeuse (*GC*) et par perméation de gel ou d'exclusion stérique (*GPC*) a permis d'étendre considérablement l'étendue spatiale des distributions de longueurs de chaînes des hydrocarbures. Les distributions des temps de relaxation transverses et longitudinaux ont la même allure que celle obtenues par *GC* et *GPC*. Ce qui prouve que la dynamique des hydrocarbures est fortement corrélée à la longueur des chaînes. La partie centrale de notre étude a consisté en la proposition de nouvelles séquences de *RMN* à deux dimensions (*D-T₂*) corrélant les distributions des coefficients de diffusion *D* et les temps de relaxation transverses *T₂*. Nous avons appliqué ces séquences (*D-T₂*) pour suivre continuellement les saturations progressives de fluides pétroliers confinés dans des grès poreux en conditions monophasique, diphasique et triphasique à température et pression variables. On a pu ainsi suivre continument, pour la première fois, les saturations et les diffusions de ces différents fluides au cours d'expériences d'imbibition-drainage dans des grès pétroliers. Finalement, on a confirmé les comportements anormaux $D \propto \sqrt{T_2}$ pour les *T₂* courts (longues chaînes d'hydrocarbures) dans le cas des huiles brutes avec asphaltène. On a aussi observé un comportement $D \approx C^e$ pour les *T₂* longs (courtes chaînes d'hydrocarbures). Un scaling non-linéaire $T_2 \rightarrow \sqrt{T_2}$ a montré que c'est au niveau de la dynamique moléculaire (de rotation et de translation) des hydrocarbures de longues chaînes moléculaires que résident les principaux effets de l'asphaltène. Le comportement nouveau $D \approx C^e$ a pu être expliqué en termes d'une affinité dynamique transitoire entre les petits hydrocarbures et les nanoagrégats d'asphaltène. Ce qui est compatible avec les dépendances bilogarithmiques des variations de la vitesse de relaxation longitudinale moyenne avec la fréquence de Larmor que nous avons observées dans le cas des huiles brutes avec asphaltène.

Summary

We propose multidimensional *1D* and *2D NMR* techniques for probing quantitatively the different saturations and dynamics of brine/crude oil/mud-filtrate mixtures confined in a rock-system that could be used potentially down-hole. The rock samples and petroleum fluids have been properly characterized by standard petrophysical techniques. Electron-spin resonance (*ESR*) quantitatively measured levels of the metallic paramagnetic vanadyl ions VO^{2+} and organic radicals trapped in the used crude oils with and without asphaltene. Size exclusion microchromatography with high-resolution inductively coupled plasma mass spectrometric detection technique has demonstrated the trapping of these metallic ions in metallo-porphyrine (*MP*) embedded in asphaltene nanoaggregates. These two latter techniques have shown that around 2/3 of the VO^{2+} are trapped in *MP* within asphaltene nanoaggregates while 1/3 stayed in the bulk. Standard gas chromatography (*GC*) and gel permeation chromatography (*GPC*) have extended the sensitivity to the range of the chain length distribution. The resemblance of the distributions of the longitudinal and transverse relaxation times with the *GC* and *GPC* distributions proved that the dynamics of the hydrocarbons are highly correlated with the hydrocarbon chain lengths. The central part of our study is the proposal of new *2D NMR D-T₂* correlation experiments between the diffusion coefficient *D* and the transverse relaxation time *T₂* for probing progressive *in situ* rock saturations in monophasic, biphasic, and triphasic conditions at different temperatures and pressures. At each step of the imbibition-drainage of petroleum fluids on a sandstone rock, the characteristic features of these *D-T₂* correlation spectra allow, for the first time, probing the individual saturations and wettability of each confined fluid in the mixture. Finally, the anomalous relationship $D \propto \sqrt{T_2}$ previously observed has been confirmed at low *T₂* values for bulk and confined crude oils in presence of asphaltene. A non-linear scaling $T_2 \rightarrow \sqrt{T_2}$ has shown that the asphaltene molecules affect mainly the molecular dynamics (rotation and translation) of the long-chain hydrocarbons. The leveling off $D \approx C^e$ of this relationship for large *T₂* values is new and has been explained in terms of a mutual interaction and surface dynamics of the short hydrocarbon chains and asphaltene nanoaggregates. This result is consistent with the bilogarithmic frequency dependence of the nuclear magnetic relaxation dispersion profiles that we observed for the same crude oil.